



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Facultad de Ciencias Físicas

Escuela Profesional de Física

**Síntesis y caracterización de magnetita
nanoestructurada**

TESIS

Para optar el Título Profesional de Licenciada en Física

AUTOR

Melissa Sonia YACTAYO YARANGA

ASESOR

Dr. Justiniano QUISPE MARCATOMA

Lima, Perú

2018



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Yactayo, M. (2018). *Síntesis y caracterización de magnetita nanoestructurada*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas, Escuela Profesional de Física]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.



Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad del Perú, Decana de América

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS PARA OPTAR EL
TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADA EN FÍSICA

Siendo las 16:00 horas del jueves 06 de diciembre del 2018, en el Salón de Grados de la Facultad de Ciencias Físicas (Auditorio 109), bajo la Presidencia del Dr. Pablo Héctor Rivera Riofano (Presidente), el Dr. Felipe Américo Reyes Navarro (Miembro), el Dr. Justiniano Quispe Marcatoma (Asesor) y, el Dr. Carlos Vladimír Landauro Sáenz (Suplente), se dio inicio a la Sesión Pública de Sustentación de Tesis para la Licenciatura en Física, mediante la Modalidad M1, de la Bachiller:

MELISSA SONIA YACTAYO YARANGA

Dando lectura al Resumen del Expediente, el Presidente del Jurado, invitó a la Bachiller Melissa Sonia Yactayo Yaranga a realizar una exposición de Trabajo de Tesis titulada: "Síntesis y caracterización de magnetita nanoestructurada".

Concluida la exposición de la candidata y luego de las preguntas de rigor por parte del Jurado, el Presidente, invitó a la Bachiller y al público a abandonar momentáneamente la Sala de Sesión, para dar paso a la deliberación y calificación por parte del Jurado.

Al término de la deliberación del Jurado el Dr. Pablo Héctor Rivera Riofano, invitó a la candidata y al público a pasar a la Sala de Sesión, para dar lectura al resultado de la deliberación. Ha obtenido la calificación de:

SOBRESALIENTE
(MENCIÓN)

19
(NÚMERO)

DIECINUEVE
(LETRAS)

Finalmente, el Presidente del Jurado, propone al consejo de la Facultad que se le declare Licenciada en Física a la Bachiller Melissa Sonia Yactayo Yaranga. Siendo las 17:15 Horas, se levanta la Sesión.


Dr. Pablo Héctor Rivera Riofano
PRESIDENTE

Dr. Felipe Américo Reyes Navarro
MIEMBRO


Dr. Justiniano Quispe Marcatoma
ASESOR


Dr. Carlos Vladimír Landauro Sáenz
SUPLENTE

Síntesis y caracterización de magnetita nanoestructurada

Melissa Sonia Yactayo Yaranga



Lima, 2018

*A mis padres y a todos los que
hicieron posible la realización
de este trabajo de tesis.*

Agradecimientos

Agradezco a mi asesor de tesis, Dr. Justiniano Quispe Marcatoma y al Dr. Carlos Landauro Saenz por sus sugerencias e ideas, respaldo y amistad durante la realización de este trabajo de tesis.

De la misma manera agradezco a mis padres por su apoyo incondicional en todo momento de mi vida; consejos, apoyo y confianza en mi preparación, así como la formación que me han dado y por los valores que hoy me definen.

Además, agradezco a la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (UNMSM), por haberme permitido formarme y en ella, así como al Centro de Investigaciones Tecnológicas, biomédicas y medioambientales (CITBM) por el apoyo financiero en el proceso de realización de esta tesis y a todas las personas que fueron partícipes de este proceso, ya sea de manera directa o indirecta.

Índice general

Resumen	XI
Abstract	XIII
1. Introducción	1
2. Marco teórico	5
2.1. Óxidos de hierro	5
2.1.1. Magnetita (Fe_3O_4)	6
2.1.2. Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	12
2.2. Mecanosíntesis	14
2.2.1. Proceso de mecanosíntesis	15
2.2.2. Equipos para la molienda mecánica	16
2.2.3. Variables del proceso de molienda	18
2.3. Difracción de rayos X - DRX	21
2.3.1. Interpretación de Bragg de la difracción de rayos X	21
2.3.2. Métodos de difracción	23
2.4. Espectroscopia Mössbauer (EM)	28
2.4.1. Corrimiento isomérico (δ)	30
2.4.2. Desdoblamiento cuadrupolar ($\Delta\varepsilon$)	32
2.4.3. Campo magnético hiperfino (B_{hf})	33
2.5. Magnetometría de muestra vibrante (MMV)	35
2.5.1. Curva de histéresis	37
2.6. Fluorescencia de rayos X (FRX)	39
3. Procedimiento experimental	48
3.1. Reacción mecanoquímica	48
3.2. Caracterización estructural	50

ÍNDICE GENERAL

3.2.1. Difracción de rayos X (DRX)	50
3.3. Caracterización magnética	51
3.3.1. Espectroscopia Mössbauer (EM)	51
3.3.2. Magnetometría de muestra vibrante (MMV)	52
3.3.3. <i>Zero field cooling</i> (ZFC) - <i>Field cooling</i> (FC)	53
3.4. Composición elemental	53
3.4.1. Fluorescencia de rayos X (FRXT)	53
4. Resultados y discusión	55
4.1. Reacción mecanoquímica	55
4.2. Caracterización estructural	56
4.2.1. Difracción de rayos X (DRX)	56
4.3. Caracterización magnética	67
4.3.1. Espectroscopia Mössbauer	67
4.3.2. Magnetometría de muestra vibrante (MMV)	78
4.3.3. <i>Zero Field Cooling</i> (ZFC) - <i>Field Cooling</i> (FC)	83
4.4. Caracterización elemental	84
4.4.1. Fluorescencia de rayos X por reflexión total (FRX)	84
5. Conclusiones	89
6. Perspectivas	91
Bibliografía	92
Agradecimientos	97

Índice de figuras

2.1. (a)Estructura espinela inversa para la magnetita, las esferas de color rojo representan a los iones O^{2-} y los de color azul a los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} , en el interior de los poliedros representando a los sitios A y B. (b) Estructura espinela inversa para la magnetita donde se aprecia la diferenciación del sitio tetraédrico (rojo) y el sitio octaédrico (azul).	7
2.2. Patrón de difracción de la magnetita, según la ficha cristalográfica JCPDS-019-0629, proporcionada por el software de identificación Match! (<i>Phase Identification from Powder Diffraction</i>).	7
2.3. Espectro Mössbauer de la magnetita a temperatura ambiente, donde se aprecian dos sextetos correspondientes a los sitios A y B, los cuales están representados por las líneas de color azul y rojo, respectivamente [21].	8
2.4. Configuración electrónica para los iones: (a) Fe^{2+} ; (b) Fe^{3+} , indicando los momentos magnéticos de los electrones en el subnivel 3d.	9
2.5. Representación esquemática de la orientación de los momentos magnéticos correspondientes a los sitios tetraédrico y octaédrico en la estructura espinela inversa correspondiente a la magnetita [44].	10
2.6. Dependencia de la temperatura en la conductividad eléctrica en la magnetita, donde se aprecia una disminución abrupta en la temperatura de Verwey en dos órdenes de magnitud [23].	11
2.7. Imagen representativa de los cambios estructurales en la magnetita por debajo de la temperatura de Verwey.	11
2.8. (a) Estructura espinela normal de la maghemita, las esferas de color rojo representan a los iones O^{2-} y los de color azul a los iones Fe^{3+} localizados en los sitios tetraédricos y octaédricos. (b) Estructura espinela normal para la maghemita donde se aprecia la diferenciación del sitio tetraédrico (verde) y el sitio octaédrico (azul).	12

2.9. Patrón de difracción de maghemita, según la ficha cristalográfica JCDDS-039-1346, proporcionada por el software de identificación <i>Match! (Phase identification from powder diffraction)</i>	13
2.10. Espectro Mössbauer de una maghemita a temperatura ambiente, donde se aprecia la superposición de los dos sextetos correspondientes a los sitios A y B [24]. . . .	14
2.11. Esquema representativo del proceso de mecano-síntesis [27].	16
2.12. Molino vibratorio de alta energía SPEX 8000 [27].	17
2.13. Esquema de trabajo del molino planetario.	17
2.14. Esquema representativo del funcionamiento del molino attritor [26].	18
2.15. Representación esquemática del fenómeno de difracción de rayos X [32].	22
2.16. Esquema representativo del método de Laue en modo transmisión, donde se aprecia la formación de un elipse como resultado de la intersección entre el cono de difracción y la película fotográfica [33].	24
2.17. Esquema representativo del método de Laue en modo reflexión, donde se aprecia la formación de un hipérbola como resultado de la intersección entre el cono de difracción y la película fotográfica [33].	24
2.18. Esquema representativo del método del cristal rotatorio, donde se aprecian algunos órdenes para las capas formadas en la película fotográfica [33].	25
2.19. Método del polvo, realizado en (a) una cámara de polvo o (b) un difractómetro de polvo [33].	26
2.20. Representación esquemática de la emisión y absorción resonante nuclear (efecto Mössbauer) entre el estado excitado y basal, para núcleos de la misma especie isotópica (fuente y absorbedor) [38].	28
2.21. Representación esquemática de la diferencia de energía, entre el estado excitado y fundamental, tanto en la fuente (E_s) y el absorbedor (E_a). El centroide del espectro Mössbauer se desplaza horizontalmente, dependiendo del corrimiento isomérico (δ) [24].	31
2.22. Representación esquemática del desdoblamiento cuadrupolar ($\Delta\epsilon$) del estado con $I = 3/2$. En el espectro Mössbauer, la diferencia de energía entre los sub-estados desdoblados se aprecia en la separación ($\Delta\epsilon$) entre las líneas de resonancia [24].	33

2.23. A la izquierda, se presenta el espectro Mössbauer característico del ^{57}Fe a temperatura ambiente. Las líneas espectrales están referidas al desdoblamiento de su estado basal ($I = 1/2$) y excitado ($I = 3/2$). A la derecha, se aprecia el desdoblamiento de estos estados por acción del campo magnético hiperfino (B_{hf}). Entre los sub-estados generados por este desdoblamiento, se producen transiciones permitidas, que obedecen a las reglas de selección ($\Delta I = \pm 1 \wedge m_I = 0, \pm 1$) [24].	34
2.24. Comportamiento de los materiales magnéticos en ausencia y presencia de un campo magnético externo [44]	36
2.25. Construcción de la curva de histéresis magnética para un material ferromagnético o ferrimagnético [45].	38
2.26. Representación esquemática de la absorción de un fotón de rayos X por un electrón en una capa interna de un átomo, generándose una vacancia. Luego de generar esta vacancia, se produce una transición energética de un electrón de un nivel de mayor energía hacia esta vacancia, en consecuencia se emite un fotón. A este fenómeno se le conoce como fluorescencia de rayos X [55].	39
2.27. Principio de funcionamiento esquemático del equipo de Fluorescencia de rayos X por reflexión total [55].	41
2.28. Rayo reflejado y refractado en un interfaz que separa dos medios diferentes. . . .	41
2.29. Campo de ondas estacionarias por encima de una muestra de mínimo espesor [57]	46
3.1. Molino vibratorio de alta energía SPEX 8000. Laboratorio de síntesis de materiales, Facultad de Ciencias Físicas – Universidad Nacional Mayor de San Marcos.	48
3.2. Difractómetro de polvo, modelo D8 Focus marca Bruker. Laboratorio de difracción de rayos X, de la Facultad de Ciencias Físicas – Universidad Nacional Mayor de San Marcos.	50
3.3. Espectrómetro Mössbauer de transmisión. Facultad de Ciencias Físicas – Universidad Nacional Mayor de San Marcos.	51
3.4. Magnetómetro de muestra vibrante. Facultad de Ciencias Físicas – Universidad Nacional Mayor de San Marcos.	52
3.5. Equipo de fluorescencia de rayos X por reflexión total, modelo S2 PICOFOX, marca Bruker. Facultad de Ciencias Físicas – Universidad Nacional Mayor de San Marcos.	54
4.1. Patrones de difracción de las primeras 50 horas de molienda (0 - 50 h)	57
4.2. Patrones de difracción de las últimas 40 horas de molienda (55 - 90 h)	58

4.3. Porcentaje de área relativa correspondiente a las fases de hierro y magnetita obtenidos del refinamiento Rietveld para los diferentes tiempos de molienda.	61
4.4. Tamaño de grano y microtensión obtenidos del refinamiento Rietveld para la fase de hierro.	62
4.5. Tamaño de grano y microtensión obtenidos del refinamiento Rietveld para la para la fase de magnetita	62
4.6. Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld para la: (a) fase de hierro; (b) fase de magnetita.	64
4.7. Espectros Mössbauer ajustados para las primeras 50 h de molienda.	68
4.8. Espectros Mössbauer ajustados para las últimas 40 h de molienda.	69
4.9. Corrimiento isomérico en función al tiempo de molienda para el hierro. El área sombreada representa el rango de valores referenciales obtenidos de trabajos previos.	72
4.10. Campo magnético hiperfino en función al tiempo de molienda para el hierro. El área sombreada representa el rango de valores referenciales obtenidos de trabajos previos.	73
4.11. Corrimiento isomérico para el: (a) sitio tetraédrico (A); (b) sitio octaédrico (B). El área sombreada representa el rango de valores referenciales obtenidos del corrimiento isomérico en trabajos previos para la magnetita [5].	74
4.12. Desdoblamiento cuadrupolar para el: (a) sitio tetraédrico (A); (b) sitio octaédrico (B). El área sombreada representa el rango de valores referenciales obtenidos del desdoblamiento cuadrupolar en trabajos previos para la magnetita [5], [17].	75
4.13. Campo hiperfino para el: (a) sitio tetraédrico (A); (b) sitio octaédrico (B). El área sombreada representa el rango de valores referenciales obtenidos del campo magnético hiperfino en trabajos previos para la magnetita.	76
4.14. Área porcentual del Fe y de los sitios característicos de la magnetita (sitio A y B).	76
4.15. Estequiometría (pureza) de la magnetita obtenida durante el proceso de molienda.	77
4.16. Curvas de histéresis para las muestras Fe-0h, Fe-10h, Fe-40h, Fe-60h y Fe-90h.	78
4.17. Variación de la magnetización de saturación (M_s), magnetización remanente (M_r) y campo coercitivo (H_c) para las muestra: Fe-0h, Fe-10h, Fe-40h, Fe-60 y Fe-90h.	79
4.18. Curvas de histéresis para la muestra de 90 h a diferentes temperaturas.	81
4.19. Variación de la magnetización de saturación (M_s), magnetización remanente (M_r) y campo coercitivo (H_c) para la muestra Fe-90h a diferentes temperaturas	82

4.20. Curvas <i>field cooling</i> (FC) y <i>zero field cooling</i> (ZFC) para las muestras Fe-40, Fe-60h y Fe-90h, donde se aprecia la transición de Verwey, próxima a 122 K. . .	84
4.21. Espectros obtenidos por fluorescencia de rayos X en las primeras 55 h de molienda.	85
4.22. Espectros obtenidos por fluorescencia de rayos X en las últimas 35 h de molienda	86
4.23. Dependencia del porcentaje en peso del Cr (impureza) a diferentes tiempos de molienda; este valor tiende al aumento para un mayor tiempo de molienda. . . .	88

Índice de tablas

2.1. Óxidos de hierro [17].	5
2.2. Tabla de los parámetros hiperfinos de los sitios estructurales correspondientes a la magnetita [17].	8
2.3. Parámetros hiperfinos de la maghemita a temperatura ambiente [17].	13
2.4. Información cristalográfica contenida en un espectro de difracción para un polí-cristal [33].	27
4.1. Tabla de los planos de reflexión (índices de Miller) y posiciones angulares de la muestra Fe-85h en comparación con las fichas cristalográficas para maghemita y magnetita	60
4.2. Tabla de los parámetros estructurales obtenidos del refinamiento Rietveld de los difractogramas para las diferentes horas de molienda.	65
4.3. Tabla de los parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste de los espectros Möss-bauer para las diferentes horas de molienda.	70
4.4. Valores de la magnetización de saturación (M_s), magnetización remanente (M_r) y campo coercitivo (H_c).	79
4.5. Propiedades magnéticas de la muestra Fe-90h a diferentes temperaturas, este-quiometría (χ_{MS}) y tamaño de cristalito ($D_{Fe_3O_4}$)	81
4.6. Líneas espectrales correspondientes al Cr, su energía y porcentaje en peso, para las muestras obtenidas a diferentes horas de molienda.	87

Resumen

Hoy en día el interés en las nanopartículas magnéticas proviene fundamentalmente de las propiedades físicas de su núcleo magnético, esto le brinda potenciales aplicaciones en el campo de la medicina, así como en la remediación de aguas residuales. Entre sus más importantes aplicaciones biomédicas tenemos: grabación magnética, catálisis, ferrofluidos, agente de contraste para imágenes de resonancia magnética, transporte de fármacos y en la remediación de aguas como adsorbedor en la retención de metales pesados.

En este contexto, en el presente trabajo de tesis se realiza un estudio sobre la síntesis de nanopartículas de magnetita haciendo uso de la técnica de molienda mecánica en una atmósfera controlada de gas argón. El proceso de molienda mecánica se realizó durante un tiempo de 90 h, en el cual se fueron extrayendo pequeñas cantidades de muestra, de aproximadamente 100 mg, en intervalos regulares de tiempo. Estas muestras fueron caracterizadas estructural, magnética y elementalmente mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Mössbauer (EM), magnetometría de muestra vibrante (MMV), magnetometría a bajas temperaturas con campo (FC) y sin campo magnético (ZFC) y fluorescencia de rayos X (FRX). Además se estudio el proceso de síntesis en función al tiempo de molienda.

Los resultados de difracción de rayos X nos permitieron identificar las fases presentes en el proceso de síntesis, donde notamos la disminución de la fase inicial de hierro y el aumento de una fase asociada a la magnetita, con respecto al tiempo de molienda. Además se realizó el refinamiento Rietveld, el cual nos permitió cuantificar la variación de fases, teniendo solamente la presencia de magnetita a partir de las 85 h de molienda. El tamaño calculado de la fase de magnetita para las 90 h de molienda fue de aproximadamente 22 nm. Para complementar este estudio se determinó el cambio de la estructura a partir de la variación del parámetro de red.

En el análisis de los espectros Mössbauer se reconoció estos cambios estructurales en la variación de los parámetros hiperfinos para ambas fases. Además se cuantificó el porcentaje de

área para las fases presentes y se comparó con los porcentajes de fases, obtenidos mediante el refinamiento Rietveld. Estos cálculos permitieron cuantificar la estequiometría de la magnetita en función al tiempo de molienda. Los resultados mostrarán que a partir de las 90 horas de molienda se alcanzó una estequiometría próxima a la estequiometría ideal de la magnetita.

En las medidas magnéticas se verificó la coexistencia de fases (hierro y magnetita) durante el proceso de molienda, notándose una disminución en la magnetización de saturación de 208 emu/g a 74 emu/g, desde 10 h hasta 90 h de molienda, respectivamente. De las curvas de magnetización a bajas temperaturas sin campo magnético (ZFC), se observó un cambio en su magnetización específica a una temperatura alrededor de 118 K, correspondiente a la denominada transición de Verwey, característico en la magnetita. Considerando que para una magnetita estequiométrica debería de obtenerse un valor de 122 K, acorde a la literatura. Por otro lado se realizó el análisis elemental por fluorescencia de rayos X, para determinar la presencia de contaminantes en la muestra.

Abstract

Nowadays, the interest in magnetic nanoparticles is based on the physical properties of their magnetic core, this provide potential applications in the field of medicine, as well as in the wastewater treatment. Among its most important biomedical applications, we have: magnetic recording, catalysis, ferrofluids, contrast agent for magnetic resonance imaging, drug delivery and water remediation as an adsorber in the retention of heavy metals.

In this context, in the present work is performed a study about the synthesis of magnetite nanoparticles mechanical milling process, in a controlled atmosphere of argon gas. The mechanical milling process was carried out for a period of 90 h, in which small amounts of sample were extracted, approximately 100 mg, in regulars time intervals. These samples were to characterize structurally, magnetically and elementally by X-ray diffraction (XRD), Mossbauer spectroscopy (MS), vibrating sample magnetometry (VSM), field cooling (FC) and zero field cooling (ZFC) and X-ray fluorescence (XRF). In addition, the synthesis process with respect to milling time was analyzed.

The results of X-ray diffraction allowed us to identify the existing phases in the synthesis process, where we visualize the decrease of iron initial phase and the increase of one phase associated to the magnetite, with respect, with respect to the milling time. Afterwards, the Rietveld refinement was performed, which allowed us to quantify this variation by the percentage of phases, having only the presence of magnetite after 85 h of milling; getting a crystallite size about 22 nm for the magnetite phase at 90 h of milling. To complete this study, the change of the structure through the variation of the parameter cell, was determined.

In the analysis of Mössbauer spectra, it was recognized structural changes by the variation of the hyperfine parameters for both phases. In addition, the spectral area for the existing phases was quantified and compared with phase percentages, obtained by Rietveld refinement. These calculations allows us cuantificated the magnetite's stoichiometry with respect to milling time. The results showed that stoichiometry close to the ideal stoichiometry of magnetite was reached

after 90 h of milling.

In the magnetic measurements, it was verified the coexistence of iron and magnetite phases during the milling process, it was observed a decreasing in the saturation magnetization from 208 emu/g (iron phase) to 74 emu/g (magnetite phase), from 10 h to 90 h of milling, respectively. From zero field cooling (ZFC) curves, it is observed a change in its specific magnetization at a temperature about 118 K, corresponding to the so-called Verwey transition, characteristic in magnetite. Considering that for a stoichiometric magnetite should be obtained a value of 122 K, according to the literature. Moreover, the elemental analysis, it was performed by X-ray fluorescence (XRF) to determine the presence of contaminants in the sample.

Capítulo 1

Introducción

Actualmente, los sistemas magnéticos nanoestructurados son ampliamente utilizados en diferentes áreas del conocimiento humano tales como la biología, química y física [1], empleándose principalmente en el desarrollo de nuevas tecnologías aplicadas como en la medicina, así como en la preservación y mejora del medio ambiente. La aplicación medioambiental de estos sistemas tiene potencial utilidad debido a que en la actualidad no se da ningún tratamiento a la mayoría de desechos industriales, tales como: fertilizantes, metales pesados y residuos químicos, etc. Estos desperdicios son desechados en ríos, lagos y océanos, contribuyendo así a la contaminación del agua. Como consecuencia resulta un factor nocivo a la salud humana así como a nuestro ecosistema. En este sentido la comunidad científica se encuentra en la búsqueda de diferentes tipos de sistemas magnéticos nanoestructurados, para contribuir en la solución de esta problemática mundial. Para tal efecto, la mayoría de investigadores sugiere el uso de nanopartículas de óxidos de hierro y entre los más importantes se encuentra la magnetita (Fe_3O_4), por su gran área superficial específica y su alta reactividad en la absorción de metales pesados. Además tales nanopartículas pueden ser fácilmente separadas mediante la aplicación de un campo magnético externo [6]. La eficacia en la remoción de metales pesados mediante nanopartículas de magnetita se ve afectada por diversos factores tales como la cantidad de masa a ser usada, el tamaño de partícula, el tiempo de contacto entre la magnetita y el agua contaminada, el pH de la solución y la relación molar $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ [9]. Además de remover metales pesados, se ha reportado que la magnetita elimina coloración y bacterias presentes en el agua, al ser funcionalizada por diversas biomoléculas según sea la aplicación requerida.

Las nanopartículas de magnetita debido a su biocompatibilidad y biodegradabilidad son empleadas en aplicaciones biomédicas, [2], [4], entre estas podemos mencionar el transporte de fármacos terapéuticos guiados por un campo magnético externo (*drug delivery*), tratamiento de tumores vía hipertermia, separación biomolecular, obtención de imágenes por resonancia magnética, entre otras [3]. En el tratamiento de tumores vía hipertermia, las nanopartículas de magnetita son usadas como un agente que permite el incremento de la temperatura (41 - 43 °C) en una región del cuerpo afectada por células cancerígenas. Esto se consigue con la acción de un campo magnético alterno y externo. Una vez que las nanopartículas se encuentran localizadas en la región afectada mantienen dicha temperatura por un intervalo de tiempo entre 20 a 60 min. En el caso de la separación biomolecular, por la biocompatibilidad que presenta la magnetita, ésta tiene gran afinidad a separar biomoléculas, esto por que su área superficial específica permite la interacción con estas. Una de las ventajas en el uso de las nanopartículas de magnetita es debido a que éstas son biotransformadas en iones de hierro dentro del organismo humano, las cuales pueden ayudar a prevenir la deficiencia de hierro, conocido como anemia [1].

Debido a las múltiples aplicaciones de estos sistemas nanoestructurados basados en óxidos de hierro, se han reportado diversos protocolos de síntesis, tanto por vía química para la cual tenemos: sol-gel, coprecipitación química, descomposición térmica de compuestos organometálicos, pirolisis, métodos de combustión, reacción hidrotérmica [8]; así como por vía física, como: ablación láser por materiales macroscópicos [13], condensación por gas inerte [10], plasma [11], pulverización catódica de iones [12], síntesis asistida por microondas [8], molienda mecánica [5].

La molienda mecánica es un método el cual se transfiere energía mecánica a polvos iniciales, mediante el movimiento de billas al interior de un vial. Este método depende de la razón de carga entre la masa de las billas y el polvo, el tiempo y velocidad de molienda. La síntesis de nanopartículas de magnetita por molienda mecánica "húmeda"(reacción mecanoquímica) ha sido investigada en la última década por diversos grupos de investigación. En este proceso es necesario tener en cuenta la relación de carga entre la masa de las billas y el hierro en polvo, el agua destilada y el molino. Ding Chen et al. (2007) sintetizaron nanopartículas de magnetita mediante este método, para el cual usaron un molino planetario a 300 rpm y una razón de carga de 50:1, por un tiempo de 100 horas; obteniéndose nanopartículas de magnetita en un rango de 30 a 80 nm [15]. En el 2010, Musa et al. [14] realizaron el mismo proceso de síntesis, en un molino planetario como en el caso anterior, pero con una razón de carga de 36:1. Este grupo estudió el efecto del tiempo de molienda sobre la síntesis de magnetita, donde muestran la transformación de hierro en magnetita para un intervalo de tiempo de 48 h, obteniéndose nanopartículas de aproximadamente 30 nm. Algo peculiar en este trabajo es el aumento del tamaño

de cristalito conforme el tiempo de molienda aumenta, el cual se asume que es consecuencia del proceso de fractura y soldadura durante la molienda [14]. En contradicción a este resultado, en el 2013, Carvalho et al. muestran que el tamaño de cristalito disminuye conforme el tiempo de molienda aumenta, realizando el mismo proceso de síntesis por un intervalo de tiempo de 96 h. Al término de este tiempo ellos obtuvieron 95 % de nanopartículas de magnetita de 12 nm y un 5 % de hierro que no reaccionó en todo el proceso de síntesis, usando un molino planetario a 200 rpm y una razón de carga de 20:1 [5].

En este contexto, el trabajo de tesis consistió en sintetizar nanopartículas de magnetita, haciendo uso del método de mecano-síntesis (molienda mecánica) o síntesis mecanoquímica. Esta técnica es muy usada para la producción a gran escala de nanopartículas, además, de ser un proceso sencillo y de bajo costo [5]. Por otro lado, se sabe que el proceso de mecano-síntesis requiere de la optimización de algunos parámetros para la obtención de la fase deseada, como: el tiempo de molienda, la razón de carga, temperatura, forma del vial, atmósfera de trabajo, entre otros [25]. A diferencia de los trabajos mencionados anteriormente, la síntesis de magnetita se realizó haciendo uso de un molino vibratorio de alta energía y una razón de carga (masa de billas/masa del polvo) de 10:1. En cuanto a la identificación de nanopartículas magnéticas se realizaron diferentes técnicas de caracterización para poder diferenciarla de la maghemita, la cual es fácilmente confundida con la magnetita [?]. Esto se debe a que ambas tienen una estructura muy similar y parámetros de red de valores cercanos. Por esta razón no solo basta con realizar medidas de difracción de rayos X, además es necesario realizar otras técnicas de caracterización, entre éstas podemos mencionar la espectroscopía Mössbauer (EM), espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y medidas magnéticas con temperatura como *zero field cooling* (ZFC) y *field cooling* (FC). De éstas últimas medidas (ZFC y FC) podemos encontrar la muy conocida transición de Verwey, la cual se encuentra presente solo en la magnetita y esta puede ser afectada por el grado de oxidación en la muestra y el tamaño de cristalito.

El presente trabajo de tesis se divide en:

- ✓ **Capítulo 1**, hace referencia a la importancia y campos de aplicación de las nanopartículas de magnetita.
- ✓ **Capítulo 2**, abarca una descripción básica de los óxidos de hierro más importantes, la técnica de síntesis utilizada en el presente trabajo y los fenómenos físicos que se presentan en las diferentes técnicas de caracterización.
- ✓ **Capítulo 3**, trata de la parte experimental es decir los parámetros a ser considerados para

sintetizar nanopartículas de magnetita, así como las condiciones necesarias para llevar a cabo su caracterización.

- ✓ **Capítulo 4**, se presentan los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización, para ser discutidos posteriormente.
- ✓ **Capítulo 5**, se presentan las conclusiones a partir de los resultados mencionados en el capítulo anterior y algunas perspectivas para posibles trabajos futuros.

Capítulo 2

Marco teórico

En este capítulo se indican algunas características de los óxidos de hierro, así como los principios físicos del método de síntesis (molienda mecánica) y de las diversas técnicas de caracterización utilizadas para realizar el análisis de las muestras en estudio.

2.1. Óxidos de hierro

Los óxidos de hierro son compuestos presentes en la naturaleza y son estudiados por diferentes áreas de investigación debido a sus propiedades, tanto estructurales como magnéticas. Existen 16 tipos de óxidos de hierro entre óxidos, hidróxidos u óxidos-hidróxidos, compuestos de O y/o OH, como se indica en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1: Óxidos de hierro [17].

Óxidos		Hidróxidos e óxidos-hidróxidos	
Compuesto	Nombre	Compuesto	Nombre
Fe_3O_4	Magnetita	$\alpha\text{-FeOOH}$	Goetita
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Maghemita	$\gamma\text{-FeOOH}$	Lepidocrocita
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hematita	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Bernalita
$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	—	$\beta\text{-FeOOH}$	Akagaenita
$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	—	$\delta'\text{-FeOOH}$	Ferroxihita
FeO	Wüstita	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ferrihidrita

La mayoría de estos óxidos presentan hierro en su estado trivalente (Fe^{3+}), pero también hay algunos que presentan a ambos iones de hierro (Fe^{3+} y Fe^{2+}). A continuación se describirán

algunas características estructurales y magnéticas para la magnetita y maghemita, las cuales presentan estructura espinela. La fórmula general de la espinela es XY_2O_4 , donde X y Y son dos cationes diferentes o tienen diferentes estados de oxidación del mismo catión, este tipo de estructura está basada en una red *fcc*, constituida a su vez por dos sitios, uno tetraédrica y otro octaédrica [18].

La estructura del tipo espinela puede ser clasificada (en normal e inversa) de acuerdo a la posición (llamada sitio) que cationes semejantes ocupan en la estructura, formando entornos tetraédricos (Sitio A) y octaédricos (Sitio B). En el sitio tetraédrico, el ión metálico se localiza en el centro del tetraedro rodeado por oxígenos en sus vértices, en el sitio octaédrico, el ión metálico se localiza en el centro del octaedro rodeado por oxígenos en sus vértices. La formación de estas sub-redes explica la diversidad estructural y magnética de estos óxidos [17].

2.1.1. Magnetita (Fe_3O_4)

La magnetita es un mineral de color negro, etimológicamente la palabra "magnetita" deriva del nombre de la ciudad de Magnesia, ubicada en el continente de Asia menor, donde se encontraron numerosos depósitos de este óxido en diferentes tipos de rocas, como las ígneas, metamórficas y sedimentarias. Una de sus primeras aplicaciones de la piedra de magnetita natural, fue la imantación de barras metálicas, de las cuales se construyeron las brújulas. Por otro lado, se encuentran cristales de magnetita en el cerebro de las aves, la cual les sirve de orientación magnética durante su migración [16].

La magnetita presenta estructura cúbica espinela inversa, con fórmula general: $Y[XY]O_4$, donde: $X=Fe^{2+}$ y $Y=Fe^{3+}$, en una proporción de 1:2, respectivamente. La celda unitaria de la magnetita contiene 8 sitios tetraédricos (sitios A), ocupados completamente por iones Fe^{3+} , 16 sitios octaédricos (sitios B) ocupados aleatoriamente por igual número de iones Fe^{2+} y Fe^{3+} , además 32 iones oxígenos (O^{2-}), como se indica en la figura 2.1 [19]. Esta estructura tiene parámetro de red igual a 8.396 Å [17] y por sus propiedades de simetría estructural, presenta grupo espacial $Fd-3m$, presentándose así la magnetita estequiométrica con fórmula química: $[Fe^{3+}]_A[Fe^{2+}, Fe^{3+}]_BO_4$ [20].

Una manera de caracterizar estructuralmente la magnetita es mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX), para la cual se tiene un patrón de difracción característico, indicado en la Fig. 2.2.

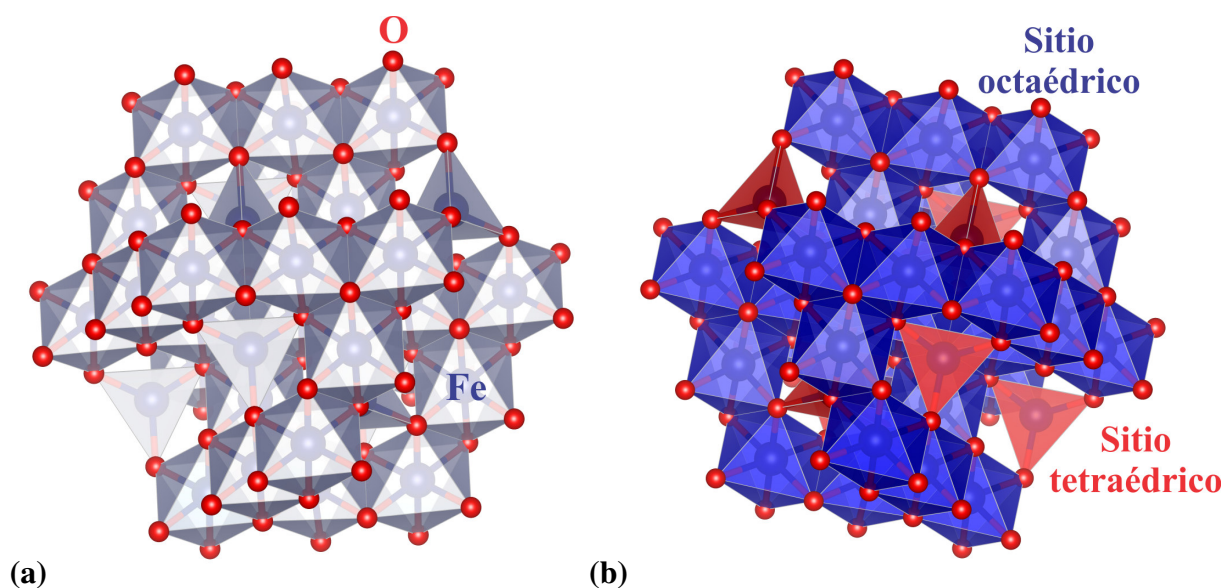


Figura 2.1: (a) Estructura espinela inversa para la magnetita, las esferas de color rojo representan a los iones O^{2-} y los de color azul a los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} , en el interior de los poliedros representando a los sitios A y B. (b) Estructura espinela inversa para la magnetita donde se aprecia la diferenciación del sitio tetraédrico (rojo) y el sitio octaédrico (azul).

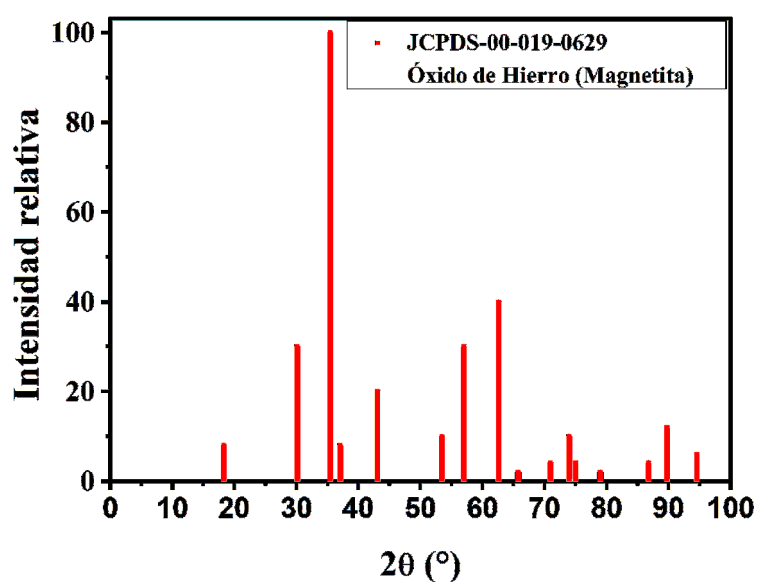


Figura 2.2: Patrón de difracción de la magnetita, según la ficha cristalográfica JCPDS-019-0629, proporcionada por el software de identificación Match! (*Phase Identification from Powder Diffraction*).

Los sitios estructurales correspondientes a la magnetita (sitios A y B), se pueden caracterizar mediante la espectroscopía Mössbauer, que a temperatura ambiente para la magnetita se obtienen dos sextetos (Fig. 2.3), uno correspondiente al tetraédrico (línea de color azul) y el segundo al octaédrico (línea de color rojo) [21].

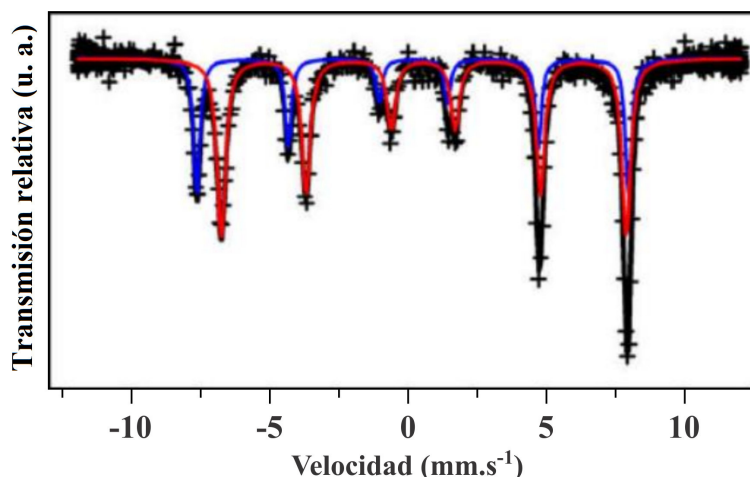


Figura 2.3: Espectro Mössbauer de la magnetita a temperatura ambiente, donde se aprecian dos sextetos correspondientes a los sitios A y B, los cuales están representados por las líneas de color azul y rojo, respectivamente [21].

A partir del análisis de los espectros Mössbauer, se obtienen los parámetros hiperfinos, tales como el corrimiento isomérico (δ), desdoblamiento cuadrupolar ($\Delta\varepsilon$) y campo hiperfino (B_{hf}). Para el caso de la magnetita, tanto para el sitio A y B, se indican sus parámetros hiperfinos en la tabla 2.2.

	Sitios magnéticos	δ (mm.s ⁻¹)	$\Delta\varepsilon$ (mm.s ⁻¹)	B_{hf} (T)
Magnetita	Sitio A	0.26	≤ 0.02	49
	Sitio B	0.67	≤ 0.02	46

Tabla 2.2: Tabla de los parámetros hiperfinos de los sitios estructurales correspondientes a la magnetita [17].

La espectroscopia Mössbauer permite determinar la estequiometría de la magnetita, representado por χ_{MS} . La estequiometría de la magnetita (χ_{MS}) indica la relación entre la cantidad de iones Fe^{2+} y Fe^{3+} , el cual nos dará a conocer la distribución de estos iones en las sub-redes tetraédrica y octaédrica en la estructura espinela inversa. El rango de valores que puede tomar χ_{MS} se encuentra entre 0 y 0.5 ($\chi_{MS} \leq 0.5$). Una magnetita estequiométrica presenta una razón

de 1/2 entre la cantidad de iones Fe^{2+} y Fe^{3+} ($\chi_{MS} = 0.5$), cuando $\chi_{MS} < 0.5$, se tendrá una magnetita no estequiométrica (magnetita parcialmente oxidada).

Una magnetita no estequiométrica es representada como $Fe_{3-\delta}O_4$, donde δ varía desde 0 (estequiométrica) hasta 0.3 (completamente oxidada). Esta fórmula puede expresarse de la siguiente manera: $[Fe^{3+}]_A[Fe_{2(1-3\delta)}^{2.5+}Fe_{5\delta}^{3+}\square_\delta]_BO_4$, donde \square representa las vacancias formadas en la estructura cristalina y aparece en esta fórmula para indicar el balance de carga. Considerando que la relación $\chi_{MS} = Fe^{2+}/Fe^{3+}$ es igual a 0.5 para una magnetita pura a temperatura ambiente, podemos hallar la estequiometría de la siguiente manera [6]:

$$\chi_{MS} = \frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}} = \frac{\frac{1}{2}Fe_{octa}^{2.5+}}{\frac{1}{2}Fe_{octa}^{2.5+} + Fe_{tetra}^{3+}} \quad (2.1)$$

La notación $Fe^{2.5+}$ esta referida al rápido salto electrónico que se da entre los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} a temperatura ambiente, este salto se da en un menor intervalo de tiempo comparado con el tiempo de medida en espectroscopia Mössbauer (10^{-8} s). Como resultado de este salto electrónico, los iones localizados en el sitio octaédrico son observados con un estado de oxidación promedio de 2.5+ y experimentalmente es visualizado en el sexteto asociado al sitio octaédrico (sitio B) [6].

El comportamiento magnético en la magnetita, está relacionado al momento magnético de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} , los cuales se encuentran asociados a los electrones del subnivel $3d$, como se indica en la Fig. 2.4. Estos iones están distribuidos en los sitios estructurales A y B, correspondientes a la estructura espinela inversa y presentan igual dirección en el mismo sitio estructural, pero dirección opuesta en sitios diferentes, característico de un material ferrimagnético.

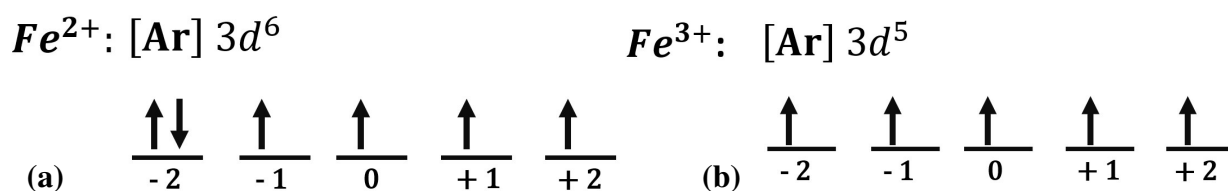


Figura 2.4: Configuración electrónica para los iones: (a) Fe^{2+} ; (b) Fe^{3+} , indicando los momentos magnéticos de los electrones en el subnivel $3d$.

Debido a los momentos magnéticos correspondientes a estos sitios estructurales en la magnetita, se presenta un momento magnético resultante de $4\mu_B$ (μ_B : magnetón de Bohr - 9.274×10^{-24} J.T $^{-1}$), como consecuencia de la compensación de los momentos magnéticos de los iones Fe^{3+} de los sitios octaédricos; con los correspondientes momentos magnéticos de los iones Fe^{3+} de

los sitios tetraédricos y no contribuirán a la magnetización del sólido. Esto quiere decir que la única contribución al momento magnético resultante de la magnetita se debe a los momentos magnéticos de los iones Fe^{2+} , como se indica en la Fig. 2.5 [44].

	Sitio octaédrico	Sitio tetraédrico	Momento magnético resultante
Fe^{3+}	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓	Cancelamiento completo
Fe^{2+}	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	—	↑ ↑ ↑ ↑

Figura 2.5: Representación esquemática de la orientación de los momentos magnéticos correspondientes a los sitios tetraédrico y octaédrico en la estructura espinela inversa correspondiente a la magnetita [44].

En 1939, Verwey dio a conocer la transición metal-aislante en éste óxido de hierro a la temperatura de 122 K, denominada temperatura de Verwey (T_V). Por encima de esta temperatura la magnetita es un semiconductor ferrimagnético. Su conductividad eléctrica surge principalmente del salto electrónico ("electron hopping") entre los iones localizados en los sitios octaédricos. A temperaturas menores a la de Verwey, la conductividad eléctrica disminuye en dos órdenes de magnitud (Fig. 2.6) debido a la disminución del salto electrónico, estabilizándose los cationes Fe^{2+} y Fe^{3+} individualmente en la sub-red octaédrica [22]. Además del cambio de conductividad, suceden cambios en la estructura cristalina la cual se distorsiona y cambia de una estructura cúbica (por encima de T_V) a monoclinica (por debajo de T_V) y los ejes de fácil magnetización rotan de la dirección $\langle 111 \rangle$ de la fase cúbica a la dirección $\langle 001 \rangle$ en el eje monoclinico.

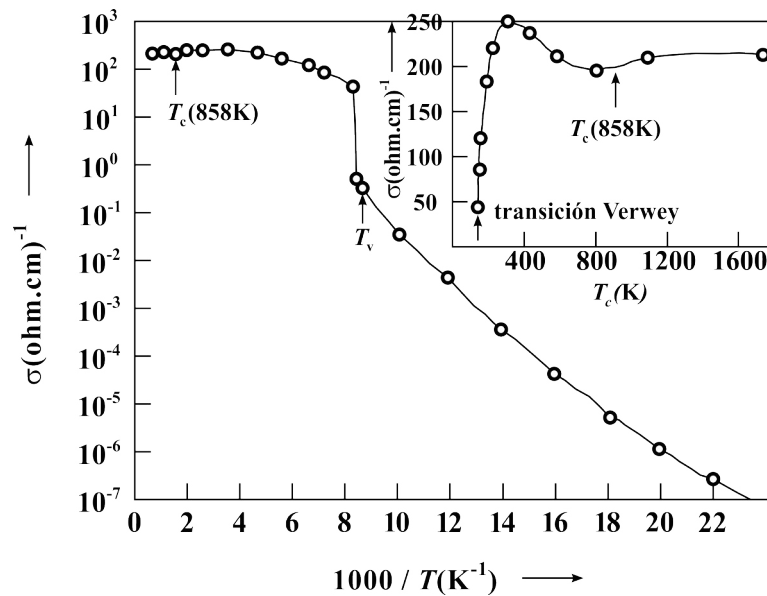


Figura 2.6: Dependencia de la temperatura en la conductividad eléctrica en la magnetita, donde se aprecia una disminución abrupta en la temperatura de Verwey en dos órdenes de magnitud [23].

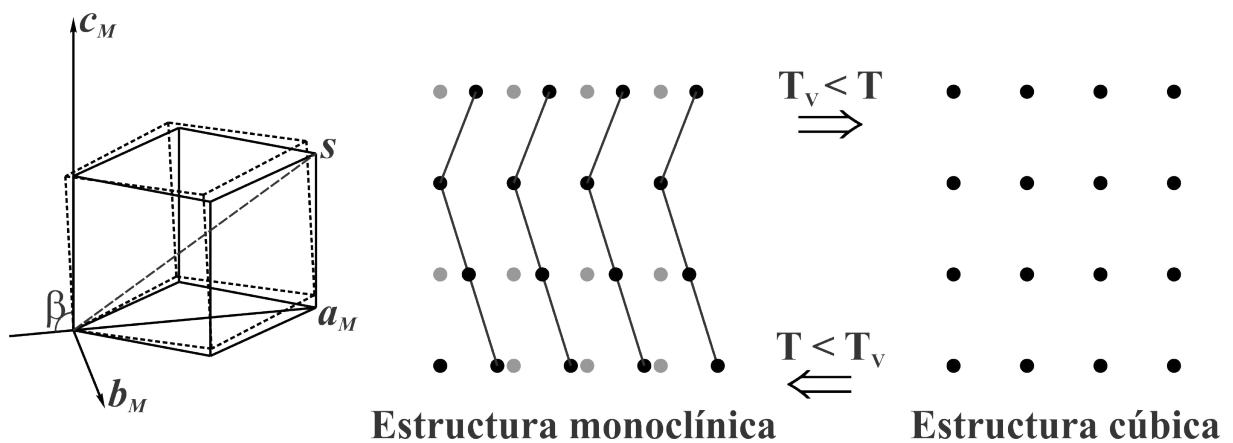


Figura 2.7: Imagen representativa de los cambios estructurales en la magnetita por debajo de la temperatura de Verwey.

2.1.2. Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

La maghemita es la oxidación completa de la magnetita, en otras palabras, los iones Fe^{2+} del sitio octaédrico se van oxidando hasta transformarse por completo en iones Fe^{3+} . Su fórmula estructural esta dada de la siguiente manera: $(\text{Fe}^{3+})_A(\text{Fe}_{5/3}^{3+}\square_{1/3})_B\text{O}_4$ [24].

A diferencia de la magnetita, este óxido de hierro tiene una estructura espinela normal (Fig. 2.8), en este caso los iones Fe^{3+} se encuentran distribuidos en 8 sitios tetraédricos y 16 sitios octaédricos en su celda unitaria, su parámetro de red es 8.3474 Å (próximo a la magnetita); además su grupo espacial es el Fd3m [18].

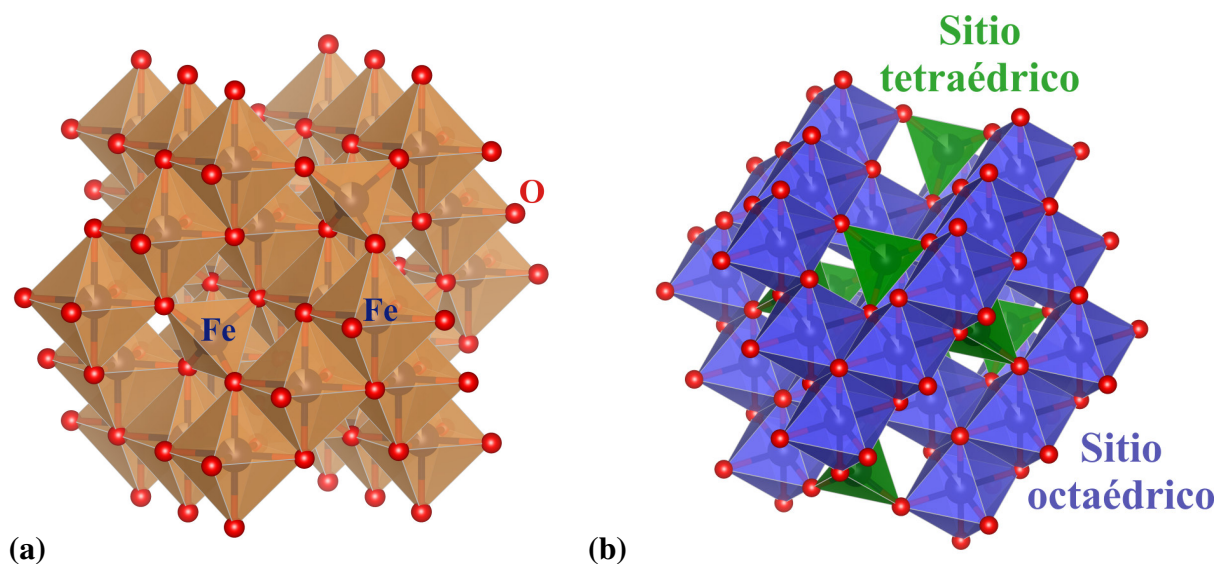


Figura 2.8: (a) Estructura espinela normal de la maghemita, las esferas de color rojo representan a los iones O^{2-} y los de color azul a los iones Fe^{3+} localizados en los sitios tetraédricos y octaédricos. (b) Estructura espinela normal para la maghemita donde se aprecia la diferenciación del sitio tetraédrico (verde) y el sitio octaédrico (azul).

La maghemita se caracteriza estructuralmente haciendo uso de la técnica de difracción de rayos X (DRX), obteniéndose de esta manera un patrón de difracción característico para este óxido de hierro (Fig. 2.9).

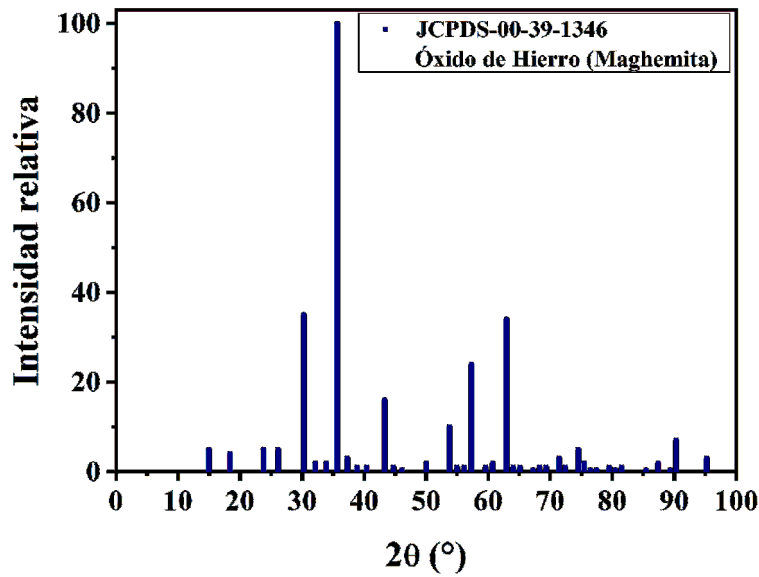


Figura 2.9: Patrón de difracción de maghemita, según la ficha cristalográfica JCDDS-039-1346, proporcionada por el software de identificación *Match!* (*Phase identification from powder diffraction*).

Como se aprecia en la Fig. 2.9, el patrón de difracción de la maghemita es muy similar a la de magnetita, pero la primera tiene tres picos extras en los ángulos 14.96° , 23.77° y 26.10° . Debido a este grado de similitud, es necesario usar otras técnicas de caracterización para poder diferenciarla. Mediante la espectroscopia Mössbauer se obtienen dos sextetos superpuestos para la maghemita (Fig. 2.10), debido a su estructura espinela normal, conteniendo sólo iones Fe^{3+} [35]. Esto indica que los parámetros hiperfinos de los dos sitios A y B son próximos entre sí (Tabla 2.3) [17].

	Sitios magnéticos	δ (mm.s ⁻¹)	$\Delta\epsilon$ (mm.s ⁻¹)	B_{hf} T
Maghemita	Sitio A	0.23	≤ 0.02	50
	Sitio B	0.35	≤ 0.02	50

Tabla 2.3: Parámetros hiperfinos de la maghemita a temperatura ambiente [17].

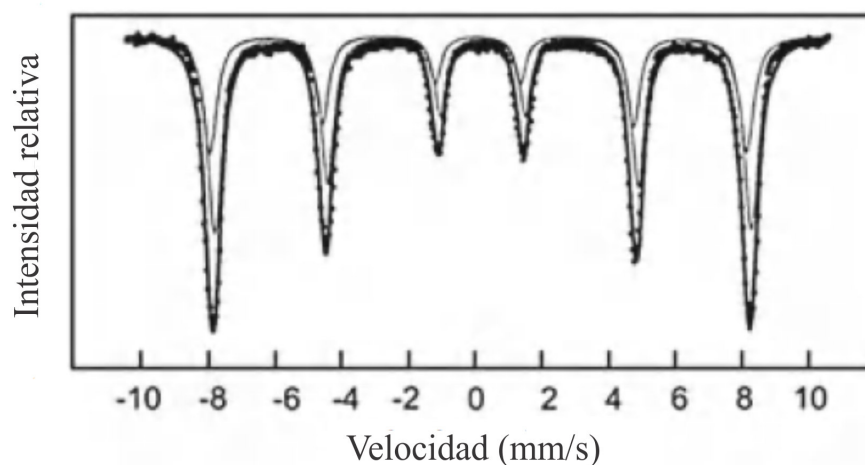


Figura 2.10: Espectro Mössbauer de una maghemita a temperatura ambiente, donde se aprecia la superposición de los dos sextetos correspondientes a los sitios A y B [24].

2.2. Mecanosíntesis

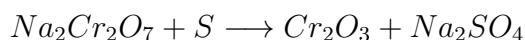
La mecanosíntesis ha sido desarrollada por John Benjamin y colaboradores a partir del año 1966 en el Laboratorio de la Compañía Internacional de Nickel (*INCO*), con el fin de producir una superaleación a base de hierro y nickel, para aumentar su resistencia mecánica a altas temperaturas y poder ser aplicadas a turbinas de gas en la industria aeroespacial.

Los términos para denotar esta técnica, varían según sea el caso a tratar, por ejemplo, para el caso que tengamos una combinación de polvos metálicos moliéndose conjuntamente se le denomina aleación mecánica. Por otro lado si tenemos polvos intermetálicos o materiales previamente aleados, lo denominaremos molienda mecánica; otro caso a considerar, y que es usado en este trabajo es la síntesis mecanoquímica, para la cual se hace uso de polvos metálicos e involucran reacciones químicas durante el proceso de molienda, tales como: reducción de óxidos metálicos. En la mayoría de reacciones de síntesis mecanoquímica, se originan reacciones químicas del tipo desplazamiento (ec.(2.2)) [25].

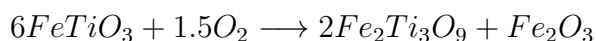


Donde BO , es un óxido metálico que será reducido por un metal mucho más reactivo que el metal puro (B); en este caso el agente reductor es A . Por mencionar algunos ejemplos de nanomateriales realizado mediante este método tenemos:

- Nanopartículas de $Cr_2O_3 < 50nm$, usadas como colorantes transparentes:



- Producción de rutilo TiO_2 a partir de la ilmenita mineral $FeTiO_3$:



2.2.1. Proceso de mecanosíntesis

El proceso de mecanosíntesis inicia con la mezcla en polvo de materiales de interés en la proporción correcta, los cuales serán puestos dentro de un vial adecuado para el molino a usar, además se adicionará el medio de molienda, los cuales son generalmente billas de acero inoxidable. Los polvos metálicos se molerán durante un intervalo de tiempo, luego del cual se irán obteniendo fases determinadas, hasta el instante en que se alcance un estado estacionario o la fase requerida [27].

Esta técnica esta basada principalmente en reacciones de estado sólido, eliminando de esta manera las limitaciones relacionadas a los puntos de fusión y solubilidades relativas presentes en los diagramas de fase. Dicha consideración nos da la libertad de usar elementos de alta y baja temperatura de fusión como polvos iniciales e incluso sustancias líquidas. Las reacciones sólidas están referidos a procesos difusivos a escala atómica, los cuales son inducidos por factores como la temperatura o presión generadas en la microestructura de las partículas, esto debido a la creación de defectos cristalinos y acumulación de tensión en la red [26].

En el proceso de molienda, los polvos iniciales están sometidos a grandes fuerzas de impacto generadas por el choque de las billas contra las paredes del contenedor o billas contra billas (Fig. 2.11). Este impacto, genera que durante la mecanosíntesis los polvos se encuentren sometidos a un proceso repetitivo o constante de fractura, aplanamiento y soldadura en frío, por lo cual además de producirse una reacción de estado sólido, también tiene lugar una disminución considerable de tamaño de partícula, pudiendo así obtener materiales a la escala nanométrica [28].

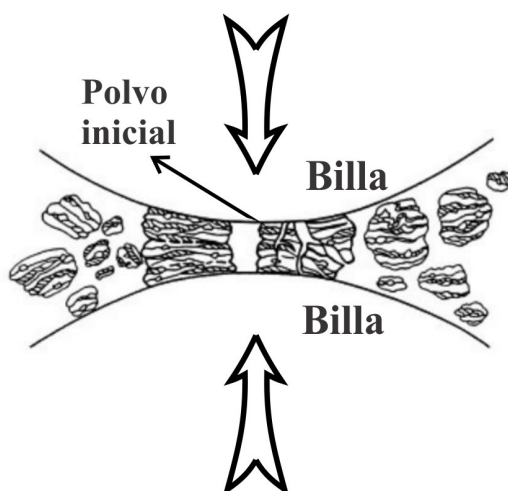


Figura 2.11: Esquema representativo del proceso de mecano-síntesis [27].

2.2.2. Equipos para la molienda mecánica

Existen diversos molinos de billas para el proceso de mecano-síntesis, los cuales difieren en su capacidad, velocidad de operación así como en la temperatura de trabajo. A continuación se realizará una breve descripción de los molinos comerciales:

✦ Molino vibratorio

El molino vibratorio, como el SPEX (Fig. 2.12), es un molino de alta energía debido a la potencia generada por su motor (~ 1250 rpm), el cual genera un gran impacto entre las billas, los polvos a usar y la cavidad interior del vial [31]. Los viales para este molino pueden ser de diferentes materiales, tales como: acero inoxidable-endurecido, alumina, carburo de tungsteno, zirconio, nitruro de silicio, ágata, plástico y metacrilato; esto según la materia prima y el propósito de la molienda [27]. En el capítulo 3 se realizará un estudio más detallado del funcionamiento del molino SPEX 8000, el cual ha sido usado en este trabajo.



Figura 2.12: Molino vibratorio de alta energía SPEX 8000 [27].

✠ Molino planetario

El molino planetario, lleva este nombre debido al movimiento planetario de sus contenedores. Estos contenedores están ubicados sobre un disco de soporte giratorio y giran en sentido opuesto de este último (Fig. 2.13 (a)), lo cual produce que las fuerzas centrífugas de los viales actúen alternativamente a favor o en contra del disco de soporte. Estas fuerzas son aplicadas a la mezcla en polvo y a las billas (Fig. 2.13 (b)). El molino puede funcionar de tal manera que las billas se encontrarán en un estado de impacto o en un estado de fricción. Las billas se desplazarán sólo en las paredes del contenedor, regulando únicamente la razón de velocidad entre el vial y el disco soporte [25].

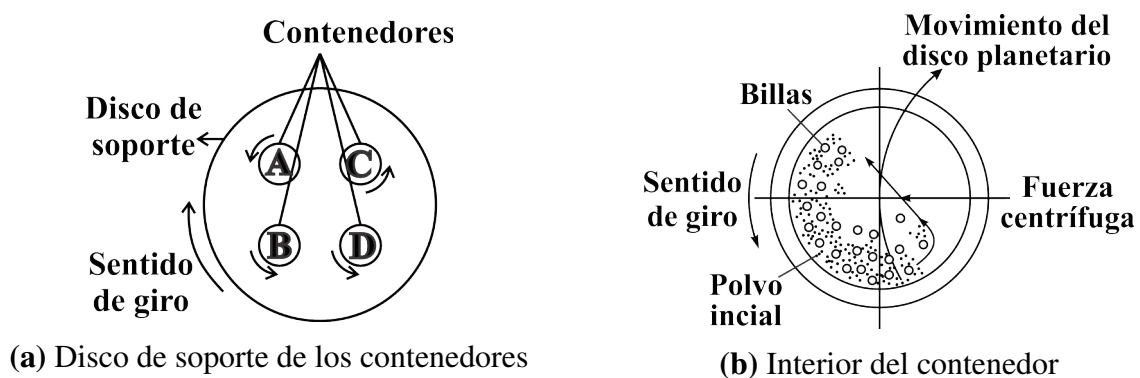


Figura 2.13: Esquema de trabajo del molino planetario.

✧ Molino attritor

El molino attritor, tiene como componente un eje central con paletas (hélices), también llamado impeler (Fig. 2.14). Esta hélice interior es la que produce el movimiento y la velocidad de las billas, suministrando al proceso una elevada energía de molienda. Además permite que las billas colisionen con los polvos [31]. Frente a otros, este molino permite el uso de atmósferas controladas que preservan el polvo de contaminaciones durante el proceso de molienda [26].

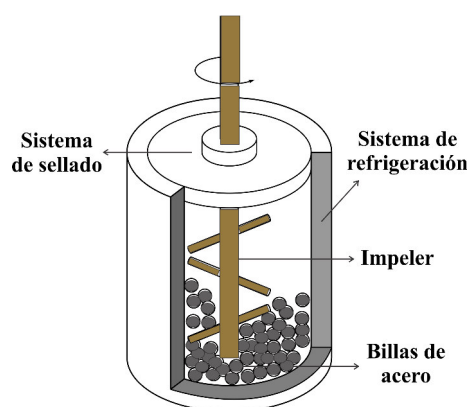


Figura 2.14: Esquema representativo del funcionamiento del molino attritor [26].

2.2.3. Variables del proceso de molienda

Los parámetros en los cuales este proceso debe llevarse a cabo son importantes, por lo tanto se realizará una breve descripción de estas variables y/o parámetros a considerar:

✧ Materia prima

Las propiedades o características de los polvos iniciales son los que determinan la evolución de este proceso. Como ya se mencionó anteriormente, se comienza a partir de polvos elementales o compuestos, tales como: óxidos, polvos prealeados, intermetálicos, entre otros [25].

✧ Vial para la molienda

El tipo de material, la forma y la capacidad del vial o contenedor a usar en el proceso de molienda también es considerado entre una de las variables del proceso de mecano-síntesis. La elección del correcto material es necesario para evitar contaminación o alterar la química en nuestro sistema. Lo más recomendable es usar un material que también este

contenido en nuestros polvos iniciales. Por otro lado, la forma del vial también juega un papel muy importante en este proceso, debido a que puede influir en el tiempo de molienda. La capacidad del vial, nos conduce a hablar del espacio donde se llevará a cabo el proceso de síntesis, en el cual las billas y las partículas de polvo se mueven libremente en su interior. Si sólo usamos una cantidad pequeña de polvo y billas, la producción de material también será escasa. Por otro lado si la cantidad de estas dos es demasiado grande, no habrá suficiente espacio para que las billas se muevan libremente dentro del vial, lo que producirá que la energía de impacto sea mínima. La cantidad adecuada es que el contenedor sea llenado a la mitad de su capacidad. [25].

Entre las formas de los viales para el molino SPEX, se puede elegir entre un contenedor de forma esférico o cilíndrico, el primero por tener la geometría esférica podrá realizar una molienda mucho más uniforme, por lo tanto, el material reaccionará en menor tiempo a comparación a un contenedor de geometría cilíndrica.

✠ Velocidad de molienda

La velocidad de molienda guarda relación a la energía transferida al polvo. Este parámetro va depender del tipo de molino a usar por que cada molino tiene diferente configuración y velocidad de funcionamiento. Si la velocidad es excesiva o no adecuada para un sistema, podemos obtener fases no deseadas, debido al sobrecalentamiento del vial y por lo tanto al de la muestra. Un ejemplo sencillo que nos permite tener en consideración este parámetro, es cuando operamos un molino planetario por encima de su velocidad crítica, esto produce que las billas sólo giren por las paredes internas del vial y sin interactuar con el polvo, es decir no ejercen las fuerzas de impacto sobre este [25].

✠ Temperatura

La temperatura tiene un efecto significativo en el proceso de molienda, debido a que este parámetro induce a los procesos de difusión, los cuales producen la aceleración en los procesos de transformación de fases. La temperatura es la variable que ocasiona la formación de otras fases en el proceso de aleación mecánica, tales como óxidos o fases amorfas [25].

✠ Tiempo

El tiempo de molienda es uno de los parámetros más importantes, el cual determina que se obtenga la fase deseada. Este parámetro dependerá del tipo de molino, la velocidad de molienda, relación de carga, tipo de vial y la temperatura. Los tiempos varían para cada combinación de los parámetros mencionados anteriormente, por lo tanto se podría decir

que los tiempos varían para cada caso de estudio [25]. Se debe tener en cuenta que a mayor tiempo de molienda, la muestra en estudio sufrirá una mayor contaminación ocasionado por una mayor exposición al golpe que se genera entre las billas y el contenedor. Esto produce un mayor desgaste entre estos y genera que la muestra se contamine.

✠ Agente controlador del proceso

Esta variable coadyuva a una adecuada homogenización de las partículas durante el proceso de molienda. Permitiendo que el proceso de fractura y soldadura se realice uniformemente. Existen materiales como el aluminio, en el que se produce una excesiva tendencia a la soldadura. Esto nos lleva a la adición de un agente controlador del proceso, el cual no permite que las partículas de este polvo se adhieran a las paredes del vial o en las billas. Tales agentes pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos y se adicionan en muy pequeñas cantidades para evitar la contaminación de los polvos o la formación de fases no deseadas. Además son absorbidos por las superficies de las partículas, esto conlleva a una disminución de la tensión superficial y se evita la acumulación de aglomerados [26].

✠ Relación de carga entre las billas y el polvo

La razón entre la masa de las billas y el polvo introducidos en el vial, para el proceso de molienda, influye principalmente en el tiempo para completar dicho proceso. Al aumentar el número de billas, entonces aumentará el número de colisiones por unidad de tiempo. De esta manera, si aumenta el número de colisiones se favorecerá a los fenómenos inherentes al proceso, tales como la soldadura y fractura. El aumento del número de colisiones, también nos conduce a un aumento de temperatura, lo que provocará una aceleración en el proceso de difusión [26].

✠ Atmósfera

La atmósfera en la cual se lleva a cabo el proceso de molienda es también importante, debido a que se puede evitar la formación de óxidos en la muestra a sintetizar. Estos óxidos son producidos por diversos factores, entre los cuales podemos mencionar la temperatura y el oxígeno del ambiente al interior del vial. Para esto, el proceso de molienda se lleva a cabo en una atmósfera controlada, proporcionada por un gas inerte, entre los más utilizados tenemos al argón y helio. Normalmente se extrae el oxígeno del interior del contenedor haciendo uso de una cámara de vacío y se le adiciona el gas inerte adecuado para la síntesis del material [26].

✧ Diámetro de las billas

El tamaño de las billas a utilizar debe ser el adecuado para el molino empleado, esto por que la energía cinética que se crea depende de la masa de las billas y velocidad generada en estas. Durante el proceso de molienda, al aumentar el tamaño de las billas, la cantidad de polvo implicado en los choques también aumenta. Esto implica una disminución en el tiempo para completar el proceso de molienda. Por otro lado, podemos deducir que si usamos billas de densidad elevada nos puede llevar a reducir la frecuencia de los choques, por tanto impedir su movimiento continuo durante el proceso de molienda [31]. Por efectos de contaminación, es preferible usar billas que sean de materiales presentes en nuestro sistema.

2.3. Difracción de rayos X - DRX

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica de análisis eficaz para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas de cualquier tipo de material, tanto natural como sintético. A partir de los datos obtenidos con esta técnica se realiza la identificación de las fases presentes en la muestra (análisis cualitativo) y refinar la(s) estructura(s) cristalina(s) presentes en estas (análisis cuantitativo).

2.3.1. Interpretación de Bragg de la difracción de rayos X

El fenómeno de difracción ocurre cuando una onda (mecánica o electromagnética) incide sobre un medio, cuyas partículas constituyentes están separadas una distancia del mismo orden de magnitud que la longitud de onda asociada a la onda incidente. Para el caso de los rayos X, con longitudes de onda corta (~ 0.1 nm), del mismo orden de magnitud respecto al espaciamiento atómico en un sólido, ocurre el fenómeno de difracción [32].

Para entender mucho mejor este fenómeno, consideremos dos rayos 1 y 2 provenientes de la misma fuente, con longitud de onda (λ), como se aprecia en la Fig. 2.15. El frente de onda AA' incide sobre una familia de planos cristalinos (P_1 y P_2) con un ángulo θ , en estos planos se encuentran los átomos (dispersores de rayos X) espaciados regularmente. La separación entre los planos cristalinos recibe el nombre de distancia interplanar (d) [32].

Los electrones de los átomos situados en O y G son forzados a vibrar por acción del campo eléctrico oscilante del haz incidente. La carga eléctrica oscilante emite radiación (haz difractado), de igual longitud de onda a la radiación incidente, en todas las direcciones. Si los rayos que

forman el haz difractado, con un ángulo θ respecto a la misma familia de planos, están en fase se obtendrá un máximo de intensidad (condición de Bragg) [32].

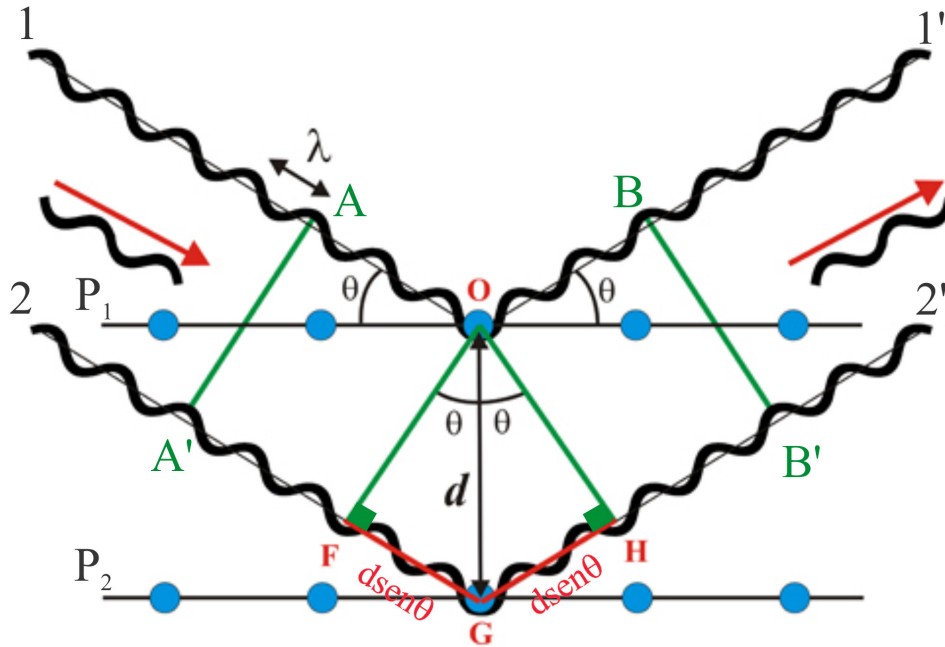


Figura 2.15: Representación esquemática del fenómeno de difracción de rayos X [32].

A partir de la Fig. 2.15, al trazar las perpendiculares OF y OH se tiene:

$$\angle FOG = \angle GOH = \theta \Rightarrow FG = GH \quad (2.3)$$

Los rayos 1' y 2' estarán en fase, cuando la diferencia de sus caminos ópticos sea múltiplo entero de la longitud de onda (interferencia constructiva), expresada como:

$$FG + GH = n\lambda \quad (2.4)$$

De la ec. (2.3) y ec. (2.4), se tiene:

$$2FG = n\lambda \quad (2.5)$$

De la Fig. 2.15 tenemos que: $FG = d \sin \theta$, por tanto la ec. (2.5) se expresa como:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.6)$$

donde n es un número entero y recibe el nombre de orden de difracción. Para la difracción de rayos X en polvo, se considera $n = 1$. La forma más adecuada de representar la condición de Bragg es:

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (2.7)$$

La ec. (2.7) es conocida como la ley de Bragg.

2.3.2. Métodos de difracción

Los métodos de difracción que detallaremos, cumplen con la ley de Bragg (ec. (2.7)). Además se han ideado diversas configuraciones que hacen cumplir esta ley, una de estas puede ser variando la longitud de onda del haz monocromático (λ) o el ángulo del haz incidente (θ).

1 Método de Laue

El método de Laue fue el primer método de difracción usado. Este método consiste en hacer incidir radiación continua de rayos X, en un monocristal sin cambiar el ángulo de incidencia (θ). Para cada longitud de onda (λ) correspondiente a la radiación incidente se cumple la ley de Bragg, teniendo así una longitud de onda diferente para cada haz difractado. El patrón de difracción generado queda registrado en una placa fotográfica [33].

Existen dos variantes de este método, los cuales dependen de la posición de la fuente de rayos X, del monocristal y de la placa fotográfica. En estas dos variantes la placa fotográfica se coloca perpendicularmente al haz incidente [33].

- **Método de Laue en modo transmisión**, en este método el cristal es ubicado entre la fuente de rayos X y la placa fotográfica, en la cual se registra el patrón de difracción producido por el haz incidente en el monocristal (Fig. 2.16) [33].
- **Método de Laue en modo reflexión**, en este método la placa fotográfica se encuentra entre la fuente de rayos X y el cristal. El haz incidente pasa a través de un orificio en la placa, quedando así registrado el patrón de difracción debido a los haces difractados hacia atrás del cristal (Fig. 2.17) [33].

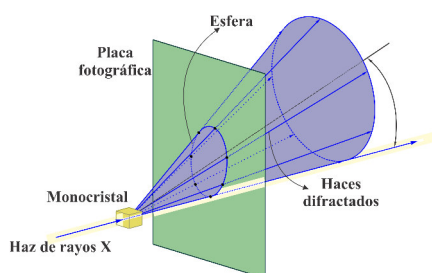


Figura 2.16: Esquema representativo del método de Laue en modo transmisión, donde se aprecia la formación de un elipse como resultado de la intersección entre el cono de difracción y la película fotográfica [33].

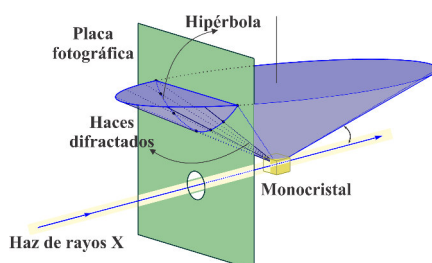


Figura 2.17: Esquema representativo del método de Laue en modo reflexión, donde se aprecia la formación de un hipérbola como resultado de la intersección entre el cono de difracción y la película fotográfica [33]

En ambos modos, los haces difractados forman un conjunto de puntos, comúnmente conocido como patrón. Este arreglo de puntos o manchas generalmente forman curvas. Para el método de Laue en modo transmisión estas curvas por lo general forman patrones de geometría elíptica y en modo reflexión forman generalmente patrones de geometría hiperbólica [33].

La determinación de estructuras cristalinas mediante el método de Laue no tuvo gran utilidad, debido a la baja intensidad de radiación del espectro continuo producido por la fuente de rayos X. Una forma aumentar intensidad, es empleando radiación característica (monocromática).

2 Método del cristal rotatorio

Este método utiliza radiación característica de rayos X (longitud de onda fija). El monocristal es colocado en el centro de una cavidad cilíndrica (de diámetro conocido), sobre una

pequeña plataforma que rota axialmente. En este arreglo, la fuente de rayos X y el cristal están en un mismo plano. La placa fotográfica, cubierta con papel negro (para protegerla de la radiación de la fuente), es colocada en la superficie interna de esta cavidad [34].

Al incidir la radiación proveniente de la fuente (monocromática), en el monocristal, se producen los rayos X difractados, los cuales cumplen con la ley de Bragg (ec. (2.7)). Manteniendo la longitud de onda (λ) fija, la distancia interplanar (d) depende del ángulo de difracción (θ). Para determinar otras distancias interplanares, el monocristal debe ir rotando axialmente, hasta completar una revolución. Como resultado de esta rotación, se producen haces difractados que forman una serie de superficies cónicas. Estos haces difractados generan un patrón de difracción en la placa fotográfica, como se aprecia en la Fig. 2.18 [34].

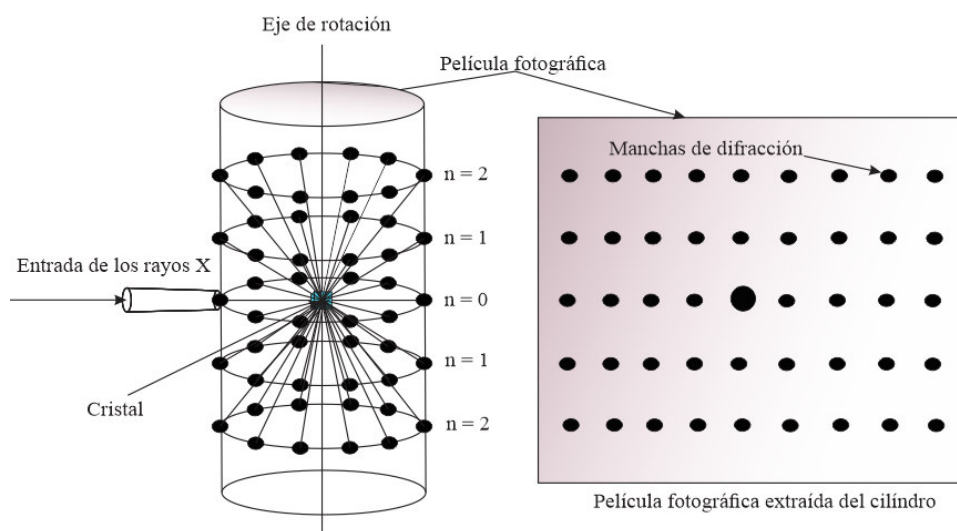


Figura 2.18: Esquema representativo del método del cristal rotatorio, donde se aprecian algunos órdenes para las capas formadas en la película fotográfica [33].

Estas superficies cónicas tienen ejes comunes al eje de rotación del cristal, como consecuencia de la ortogonalidad entre el eje de rotación y el haz incidente. La intersección de estas superficies cónicas con la película fotográfica, generan puntos (manchas) que forman una serie de circunferencias. Cuando la película es revelada y estirada, las circunferencias son apreciadas como una serie de líneas paralelas. Cada línea corresponde a un cono de rayos difractados, identificada por un valor entero n (orden de difracción), como se aprecia en la Fig. 2.18 [33].

3 Método del polvo

Las limitaciones del método de Laue (espectro continuo de rayos X) y cristal rotatorio (orientación precisa del cristal), llevaron a la comunidad cristalográfica de la época a descubrir un nuevo método de difracción, naciendo así el método del polvo.

Este método se utiliza para determinar la composición de elementos cristalinos presentes en un mismo material, que no pueden ser analizados independientemente. Para esto el material cristalino debe de ser reducido a un polvo muy fino, con tamaño de partícula próximo a 2 μm [33].

El principio básico de esta técnica es una radiación monocromática incidente en un polvo, con orientación aleatoria para los distintos cristales constituyentes, generando así un difractograma, en el cual se reconocerán las fases cristalinas presentes en el polvo.

Este método de difracción puede ser realizado en una cámara de polvo o un difractómetro en polvo (Fig. 2.19). En la cámara de polvo, se obtiene un espectro de líneas curvas (pertenecientes a la superficies cónicas formadas por los haces difractados) sobre la película fotográfica que rodea la superficie interna de la cámara. Para el difractómetro, el registro de los datos se realiza a través de un detector electrónico, teniendo así mayor precisión en las medidas de las intensidades para cada dirección.

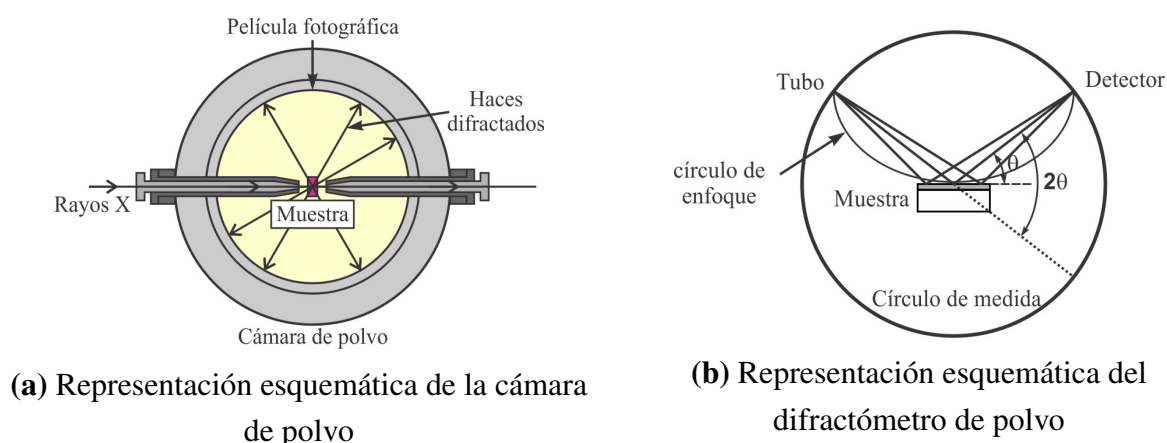


Figura 2.19: Método del polvo, realizado en (a) una cámara de polvo o (b) un difractómetro de polvo [33].

Para favorecer la desorientación de los cristalitos, en el difractómetro, la muestra rota sobre sí misma durante la recolección de datos. El detector gira a su alrededor, de modo que en todo instante la fuente de rayos X y el detector electrónico están sobre una misma circunferencia, en cuyo centro está la muestra. Dicho arreglo permite una mejor recepción de la intensidad proveniente de los haces difractados.

Cada método descrito tiene sus propias particularidades. El método de Laue es conveniente para determinar la orientación y las simetrías de un monocristal, además realizando un tratamiento térmico, se puede estudiar el grado de imperfección en el cristal. El método de cristal rotatorio se utiliza en la determinación de la estructura cristalina de un monocristal. El método del polvo es utilizado de forma recurrente en trabajos de investigación, debido a que no requiere que las muestras (polvos) sean monocristales. En los difractogramas obtenidos, para policristales, se tiene información cristalográfica (Tabla 2.4) utilizada para reconocer las fases presentes en la muestra [33].

Tabla 2.4: Información cristalográfica contenida en un espectro de difracción para un policristal [33].

Difractograma		
Picos de difracción + fondo del espectro		
Posición angular	Ancho del pico	Intensidad difractada
Asignación de los índices de Miller	Análisis del perfil de difracción	Refinamiento Rietveld
Identificación de fases	FWHM	Análisis cuantitativo de fases
Determinación de la celda unitaria	Función de resolución instrumental	Posiciones atómicas
Grupo espacial	Tamaño del cristalito	Factor de temperatura
Expansión térmica anisotrópica	Microtensión	Factor de ocupación

2.4. Espectroscopia Mössbauer (EM)

El efecto Mössbauer fue descubierto en 1958, por el físico alemán Rudolf L. Mössbauer, este efecto consiste en la emisión y absorción resonante nuclear de la radiación gamma (γ) sin retroceso. Este fenómeno físico es la base de la espectroscopia Mössbauer. Esta técnica es sensible a cambios de energía del orden de 10^{-8} eV, por esta razón proporciona información química acerca del comportamiento nuclear y electrónico de los átomos en la materia [38].

La producción de este fenómeno, se origina cuando un núcleo radioactivo decae a un isótopo en su estado excitado con energía E_e . Este isótopo emisor (con energía E_e) pasa a su estado fundamental (con energía E_g) emitiendo un fotón γ . La emisión de este fotón no transfiere momento al núcleo del isótopo, debido a su masa nuclear y baja rapidez de retroceso, por esta razón se le conoce como emisión libre de retroceso [38].

El fotón emitido puede ser absorbido por un núcleo de la misma especie isotópica (absorbedor), en el cual ocurre un proceso inverso. La energía de los fotones debe ser exactamente igual a la diferencia de energía (ΔE) entre estos dos niveles, a este proceso se denomina absorción resonante o efecto Mössbauer (Fig. 2.20). Después de la absorción resonante, se re-emite un segundo rayo γ desde el estado excitado del núcleo absorbedor. A este fenómeno se le llama fluorescencia resonante nuclear, el cual es la base para la espectroscopia Mössbauer [38].

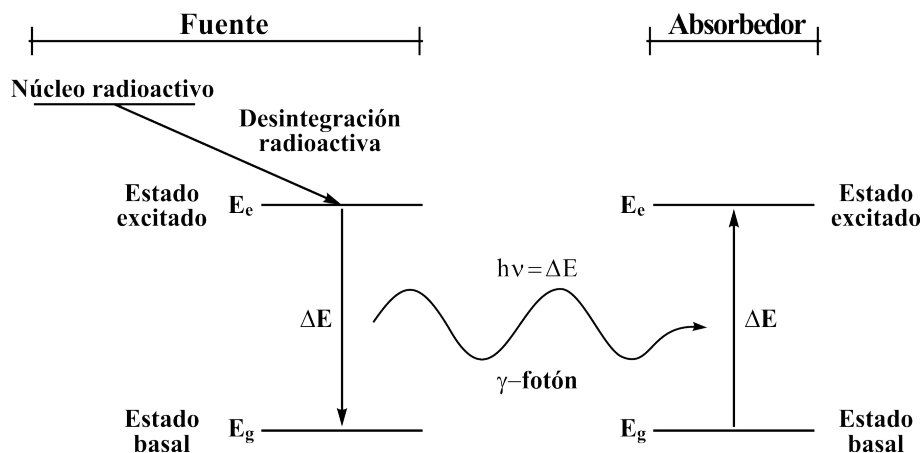


Figura 2.20: Representación esquemática de la emisión y absorción resonante nuclear (efecto Mössbauer) entre el estado excitado y basal, para núcleos de la misma especie isotópica (fuente y absorbedor) [38].

El efecto Mössbauer hace referencia a la absorción resonante de un rayo γ , de frecuencia ω_0

y vector de onda k del núcleo. Asumiendo que el núcleo absorbedor se encuentra ubicado en una posición r , el campo electromagnético ($\phi_{r,t}$) del rayo γ es:

$$\phi_{r,t} = C \exp[i.k.r + (i\omega_0 - \Gamma_N)t] \quad (2.8)$$

donde C es una constante, Γ_N es el ancho de línea natural del decaimiento del núcleo en su estado excitado. Este parámetro está dado por $2\pi/\tau_N$, donde τ_N es el tiempo de vida media del estado nuclear. Γ_N es expresado en términos de frecuencia pero se le multiplicará por \hbar (constante de Planck) y será dividido por 2π para representarlo en términos de energía [40].

La ec. (2.8), es considerada como una representación clásica del oscilador armónico correspondiente a una onda electromagnética del rayo γ , de frecuencia ω_0 pero restringido por una cantidad Γ_N . La absorción total del rayo γ es obtenido integrando la ec. (2.8), lo que da lugar a:

$$\phi_\omega = C \int_0^\infty \exp[-i(\omega - \omega_0)t + (\Gamma_N + \Gamma_1)t] dt \quad (2.9)$$

Donde ω es la frecuencia generada por el ensanchamiento Doppler, producida por la velocidad Doppler de la fuente radioactiva respecto al detector. En la ec. (2.9) se le ha adicionado un ancho de línea Γ_1 , proveniente de todos los efectos de ensanchamientos de líneas asociados con el espectrómetro. Este valor adicionado con el ancho de línea natural Γ_N , resultará un ancho de línea total Γ_τ [40].

Weisskopf and Wigner han mostrado que el ancho de línea natural de la emisión y absorción es determinada por el tiempo de vida media τ del estado excitado [38]:

$$\Gamma\tau = \hbar \quad (2.10)$$

La información proveniente de esta técnica espectroscópica es representado en un espectro Mössbauer. Dicho espectro es caracterizado por la forma, posición y la intensidad relativa de varias líneas de absorción. Estas características son el resultado de la naturaleza de varias interacciones hiperfinas así como del movimiento del núcleo Mössbauer. La intensidad de absorción total del espectro es una función de la concentración del núcleo Mössbauer en el absorbedor y la sección transversal del proceso nuclear involucrado. La intensidad de absorción junto con la relación señal-ruido del sistema de detección y el número de cuentas en la toma de datos de una muestra, determina la calidad del espectro Mössbauer y la precisión con la cual es obtenida la información [40].

Podríamos decir que esta técnica no es adecuada para medir concentraciones totales de un determinado núcleo en un sistema. Esto sucede por que esta técnica no es muy sensible a pequeñas concentraciones y por que la intensidad de absorción depende de un número de factores que pueden ser difíciles de cuantificar.

Sin embargo, concentraciones relativas de diferentes formas químicas de un núcleo Mössbauer si pueden ser obtenidas. Tales como las concentraciones relativas de los elementos en diferentes estados de oxidación [40].

La naturaleza de un espectro Mössbauer pueden ser determinados mediante las interacciones hiperfinas, las cuales serán descritas a continuación:

2.4.1. Corrimiento isomérico (δ)

El corrimiento isomérico cuantifica la interacción monopolar eléctrica (interacción coulombiana) entre la distribución de carga nuclear (tamaño finito) y los electrones s en su alrededor. La diferencia en el entorno químico de los electrones s entre la fuente (átomo Mössbauer) y el absorbedor (materiales en estudio) produce un corrimiento en la energía de resonancia (ec. 2.11) [38].

$$\delta = \frac{4\pi}{5} Z e^2 R^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right) [|\psi_a(0)|^2 - |\psi_f(0)|^2] \quad (2.11)$$

donde:

- $|\psi_f(0)|^2$: densidad electrónica de los átomos Mössbauer en la fuente, relacionada con la penetrabilidad de los electrones en s , en el núcleo de la fuente.
- $|\psi_a(0)|^2$: densidad electrónica de los átomos Mössbauer en el absorbedor, relacionada con la penetrabilidad de los electrones en s , en el núcleo del absorbedor.
- $\frac{\Delta R}{R}$: variación del tamaño del núcleo.
- Z : número atómico del átomo Mössbauer.
- R : radio del átomo Mössbauer.
- e : carga del electrón.

La ec. 2.11 es conocida como el corrimiento isomérico (δ) y puede ser positivo o negativo (ec. 2.12) dependiendo de la densidad de electrones s tanto para la fuente (f) como para el absorbedor (a). Como consecuencia de esta diferencia, el centroide del espectro Mössbauer es desplazado horizontalmente, como se indica en la Fig. [24].

$$\delta = \begin{cases} > 0; & |\psi_a(0)|^2 > |\psi_f(0)|^2 \\ < 0; & |\psi_a(0)|^2 < |\psi_f(0)|^2 \end{cases} \quad (2.12)$$

El corrimiento isomérico depende de la densidad electrónica producida por los electrones de la capa s . Esta densidad electrónica es afectada por los efectos de apantallamiento de los electrones p , d y f , que no son capaces de penetrar en el campo nuclear. Los valores del corrimiento isomérico están relacionados a un absorbedor estándar, siendo el $\alpha - Fe$ el más usado.

A partir de esta interacción hiperfina se determinan los estados de valencia u oxidación, estados de espín y propiedades de enlace, tales como covalencia y electronegatividad para los diferentes materiales con respuesta Mössbauer [36].

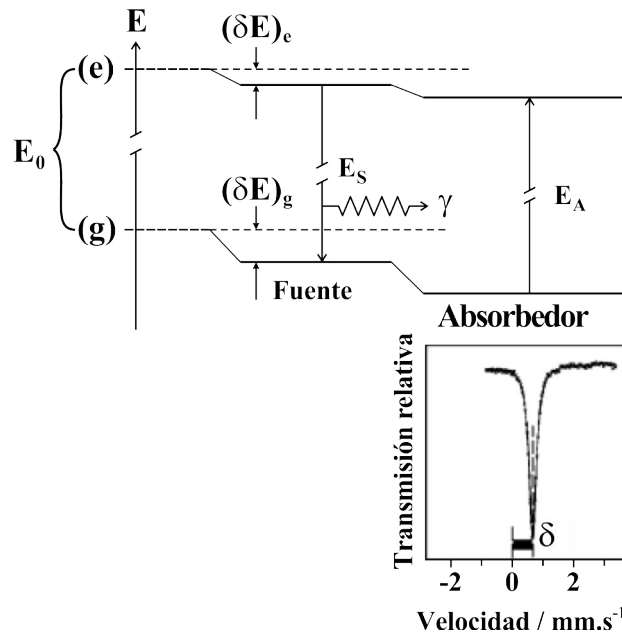


Figura 2.21: Representación esquemática de la diferencia de energía, entre el estado excitado y fundamental, tanto en la fuente (E_s) y el absorbedor (E_a). El centroide del espectro Mössbauer se desplaza horizontalmente, dependiendo del corrimiento isomérico (δ) [24].

2.4.2. Desdoblamiento cuadrupolar ($\Delta\varepsilon$)

Este parámetro hiperfino resulta de la interacción entre el momento cuadrupolar nuclear y el gradiente de campo eléctrico, generado por la distribución de carga de los electrones de valencia en un compuesto químico, o por el entorno del átomo Mössbauer en un sólido. Tal interacción se presenta en los núcleos con número cuántico de espín mayor a $1/2$ ($I > 1/2$). En estos núcleos, el momento cuadrupolar nuclear no se anula, debido a la distribución de carga nuclear no-esférica [36].

Matemáticamente, el hamiltoniano de la interacción cuadrupolar viene dado por [38]:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - I(I-1) + \frac{\eta}{2} (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right] \quad (2.13)$$

donde:

- e : carga del electrón.
- I : número cuántico de espín nuclear.
- $\hat{I}_{\pm} = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y$: operadores de corrimiento de espín nuclear.
- $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$: operadores de las proyecciones del espín nuclear sobre los ejes principales.
- Q : momento cuadrupolar del núcleo.
- V_{zz} : componente del gradiente de campo eléctrico en el núcleo a lo largo de la dirección z (componente principal).
- η : parámetro de asimetría del gradiente de campo eléctrico en el núcleo.

Para un isótopo con $I = 3/2$, como el ^{57}Fe , se presenta momento cuadrupolar eléctrico, responsable de la interacción cuadrupolar. Esta interacción produce el desdoblamiento de este nivel ($I = 3/2$) en dos sub-estados con número cuántico espín $m_I = \pm 3/2$ y $m_I = \pm 1/2$, que difieren en energía ($\Delta\varepsilon$), como se aprecia en la Fig.2.22. En el espectro Mössbauer, esta diferencia de energía es visualizada en la separación de las líneas de resonancia (Fig.2.22). Las líneas de resonancia están referidas a la transición entre los dos sub-estados del estado excitado ($I = 3/2$) desdoblado, con $m_I = \pm 3/2$ y $m_I = \pm 1/2$, y el estado basal ($I = 1/2$) sin desdoblamiento. El estado basal con $I = 1/2$, presenta momento cuadrupolar nulo, entonces no se produce la interacción cuadrupolar, en consecuencia no existe desdoblamiento de este nivel [24].

El desdoblamiento cuadrupolar ($\Delta\varepsilon$) está referido al estado de oxidación, estado de espín, simetrías de sitio, así como la configuración electrónica del átomo Mössbauer en el material.

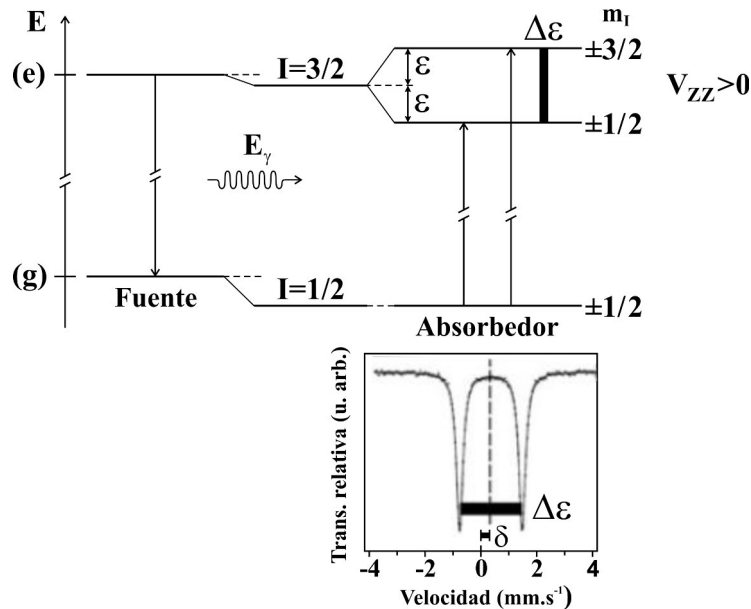


Figura 2.22: Representación esquemática del desdoblamiento cuadrupolar ($\Delta\varepsilon$) del estado con $I = 3/2$. En el espectro Mössbauer, la diferencia de energía entre los sub-estados desdoblados se aprecia en la separación ($\Delta\varepsilon$) entre las líneas de resonancia [24].

2.4.3. Campo magnético hiperfino (B_{hf})

Los niveles de energía (con espín I) son perturbados por la interacción de su momento magnético con un campo magnético (intrínseco o externo). Esta interacción hiperfina magnética (efecto Zeeman) quiebra por completo la degeneración de los niveles de energía nuclear con un espín $I > 0$ y los divide en $2I + 1$ sub-estados.

Por ejemplo, para el núcleo de ^{57}Fe , su estado basal con $I = 1/2$ se divide en dos sub-estados y su estado excitado $I = 3/2$ se divide en cuatro sub-estados. Las transiciones permitidas entre estos sub-estados, obedecen a las reglas de selección ($\Delta I = \pm 1 \wedge m_I = 0, \pm 1$). En el espectro Mössbauer, para el ^{57}Fe son visualizadas seis líneas espectrales correspondientes a estas transiciones (Fig 2.23) [37].

El campo magnético total, que experimenta el momento magnético del núcleo Mössbauer, es

la resultante del campo magnético hiperfino intrínseco y el campo magnético externo aplicado (si fuera el caso). El campo magnético hiperfino intrínseco se origina por los electrones del propio átomo. Este campo magnético está asociado a las siguientes interacciones:

- **Interacción de contacto de Fermi**, es la interacción entre el campo magnético producido por los electrones *s* desapareados, y el momento magnético nuclear. Esta interacción depende del estado de oxidación y del espín nuclear del átomo Mössbauer.
- **Interacción del momento orbital**, producida entre el momento magnético nuclear y los electrones de valencia en movimiento orbital.
- **Interacción dipolar**, asociada a la interacción entre el momento magnético del núcleo y el campo magnético producido por los electrones *s*, comportándose como dipolos magnéticos puntuales. Esta interacción surge por la distribución no esférica de la densidad de espín proveniente de estos electrones [39].

Vale la pena resaltar que sólo los electrones desapareados contribuirán directa o indirectamente al campo magnético hiperfino (B_{hf}). Para el espectro Mössbauer del ^{57}Fe , se tiene un sexteto con igual ancho de línea para cada transición permitida. Las líneas espectrales del sexteto están en proporción a los coeficientes de acoplamiento de Clebsch–Gordan, en este caso: $3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3$.

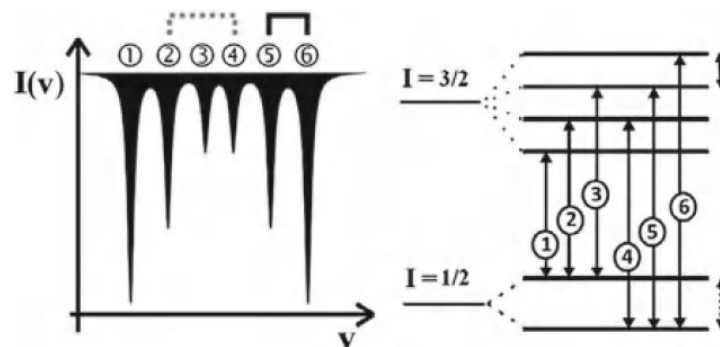


Figura 2.23: A la izquierda, se presenta el espectro Mössbauer característico del ^{57}Fe a temperatura ambiente. Las líneas espectrales están referidas al desdoblamiento de su estado basal ($I = 1/2$) y excitado ($I = 3/2$). A la derecha, se aprecia el desdoblamiento de estos estados por acción del campo magnético hiperfino (B_{hf}). Entre los sub-estados generados por este desdoblamiento, se producen transiciones permitidas, que obedecen a las reglas de selección ($\Delta I = \pm 1 \wedge m_I = 0, \pm 1$) [24].

2.5. Magnetometría de muestra vibrante (MMV)

En 1955, Simon Foner desarrolló la magnetometría de muestra vibrante, en Massachusetts (Estados Unidos). Esta técnica se basa en la ley de inducción electromagnética (ley de Faraday), que asocia la variación temporal del flujo magnético con la corriente eléctrica inducida. La magnetometría de muestra vibrante es una técnica no destructiva que permite cuantificar la magnetización e histéresis magnética de materiales magnéticos. La magnetización resulta de la oscilación normal del material, con respecto a un campo magnético externo conocido. El cambio de la magnetización con respecto al campo magnético externo, se visualiza en la curva de histéresis.

La curva de histéresis depende de las propiedades magnéticas del material en estudio. Estos materiales pueden ser clasificadas según sus propiedades magnéticas como: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos y antiferromagnéticos (Fig. 2.24).

★ Materiales diamagnéticos

El diamagnetismo está presente en todos los materiales. Este fenómeno consiste en la orientación opuesta de los momentos magnéticos inducidos, por acción de un campo magnético externo, como se indica en la Fig. 2.24. Los momentos magnéticos inducidos por este efecto son pequeños, a menudo este tipo de magnetismo resulta apantallado por efectos paramagnéticos o ferromagnéticos. Los materiales diamagnéticos presentan susceptibilidad magnética negativa ($\chi < 0$) e independiente de la temperatura [42].

★ Materiales paramagnéticos

El paramagnetismo se presenta en materiales poliatómicos con espín no nulo. En materiales monoatómicos, con número impar de electrones. Los materiales paramagnéticos presentan momentos magnéticos permanentes orientados al azar, que interactúan entre sí, dando lugar a una susceptibilidad magnética positiva muy pequeña ($\chi > 0$) y dependiente de la temperatura. Al aplicar un campo magnético externo, sus momentos magnéticos se alinean parcialmente en orientación de este campo, como se aprecia en la Fig. 2.24 [42].

★ Materiales ferromagnéticos

Este tipo de material está conformado por dominios magnéticos. En cada dominio, los momentos magnéticos están alineados unos con otros. Esta alineación varía aleatoriamente de dominio a dominio, de esta manera el momento magnético resultante de este material es nulo (Fig. 2.24). Este alineamiento puede perderse al elevar la temperatura, para valores mayores a una temperatura crítica (temperatura de Curie), la agitación térmica es tan gran-

de, que anula esta alineación de los dominios magnéticos. En consecuencia, a temperatura mayor a la de Curie, estos materiales adoptan un comportamiento paramagnético [43].

★ **Materiales ferrimagnéticos**

En estos materiales existen dos o más especies magnéticas distintas (átomos o iones), como consecuencia se presenta el ferrimagnetismo. En este fenómeno los momentos magnéticos, de magnitud diferente y orientación opuesta, dan lugar a una magnetización resultante no nula (Fig. 2.24) [42].

★ **Materiales antiferromagnéticos**

En el antiferromagnetismo, los momentos magnéticos presentan igual magnitud con orientación opuesta, en consecuencia la magnetización resultante es nula (Fig. 2.24). Este ordenamiento antiferromagnético desaparece a una temperatura crítica (temperatura de Néel: T_N). Por encima de esta temperatura, estos materiales adquieren un comportamiento paramagnético [43].

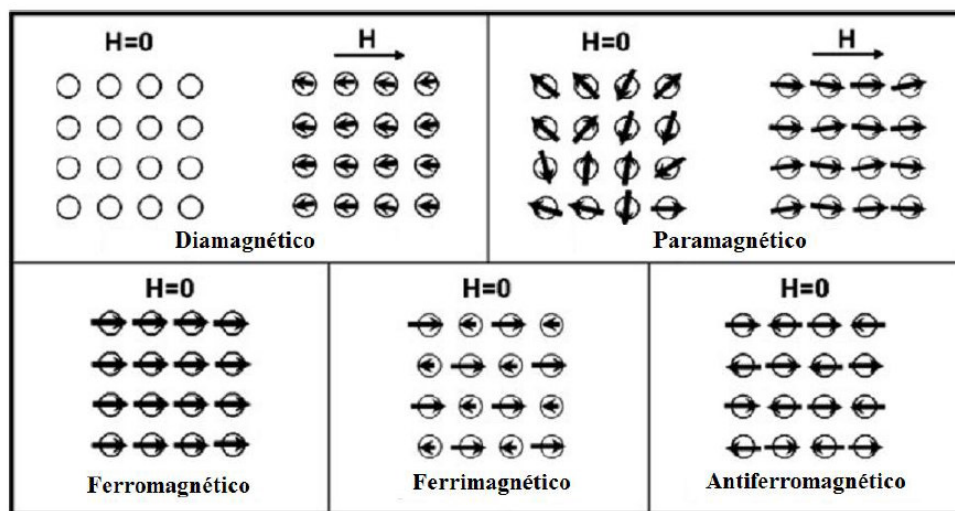


Figura 2.24: Comportamiento de los materiales magnéticos en ausencia y presencia de un campo magnético externo [44]

2.5.1. Curva de histéresis

El comportamiento magnético (ferromagnetismo, ferrimagnetismo, etc.) de los materiales se describe mediante los lazos de histéresis. Estas curvas representan el cambio producido en la magnetización del material, debido a un campo magnético externo.

En materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos, bajo la acción de un campo magnético externo, sus dominios magnéticos tienden a alinearse progresivamente en la misma orientación del campo aplicado, hasta alcanzar su saturación, caracterizada por la magnetización de saturación (M_s). Cuando el material está saturado magnéticamente, la magnetización de saturación se mantiene constante, a pesar del aumento de la magnitud del campo aplicado, como se aprecia en la Fig.2.25 a).

Luego de alcanzar la saturación magnética en el material, se aplica un campo magnético de orientación opuesta, que disminuye su módulo progresivamente, en consecuencia el módulo de la magnetización disminuye (Fig.2.25 b)).

De la (Fig.2.25 b)) se aprecia que al reducir la magnitud del campo hasta cero, se presenta una magnetización residual (magnetización remanente: M_r), esto quiere decir que los momentos magnéticos aún siguen alineados y no regresan a su orientación inicial, esto indica que el material ha quedado magnetizado.

Conforme aumenta el campo, se reduce la magnetización en el material hasta ser nula. Al campo magnético aplicado en esta condición se le conoce como campo coercitivo (H_c), como se aprecia en la Fig.2.25 c).

Al seguir aumentando la magnitud del campo magnético, los momentos alcanzan nuevamente su saturación (con orientación opuesta a la anterior), caracterizada por la magnetización de saturación (de la misma magnitud, pero de orientación opuesta a la anterior), como se aprecia en la Fig.2.25 d).

Al disminuir la magnitud del campo magnético a cero, se tiene una magnetización residual (magnetización remanente: M_r) de igual magnitud a la anterior, pero de orientación opuesta, como se muestra en la Fig.2.25 e).

Al aumentar la magnitud del campo magnético, los momentos magnéticos se irán orientando

con este, produciendo una reducción progresiva en la magnitud de la magnetización del material, hasta alcanzar un valor igual a cero. A la magnitud del campo magnético en esta condición se le llama campo coercitivo (H_c), del mismo valor al anterior, pero de orientación opuesta, como se aprecia en la Fig.2.25 f).

Al continuar aumentando la magnitud del campo, los momentos magnéticos cambian de orientación progresivamente, hasta alcanzar nuevamente la saturación magnética. En esta condición, la magnetización de saturación se mantiene constante (igual a la obtenida inicialmente), a pesar de aumentar la magnitud del campo aplicado, como se aprecia en la Fig.2.25 g).

De esta manera tendríamos el ciclo completo de histéresis de un material ferromagnético o ferrimagnético, como se muestra en la Fig.2.25 h) [45].

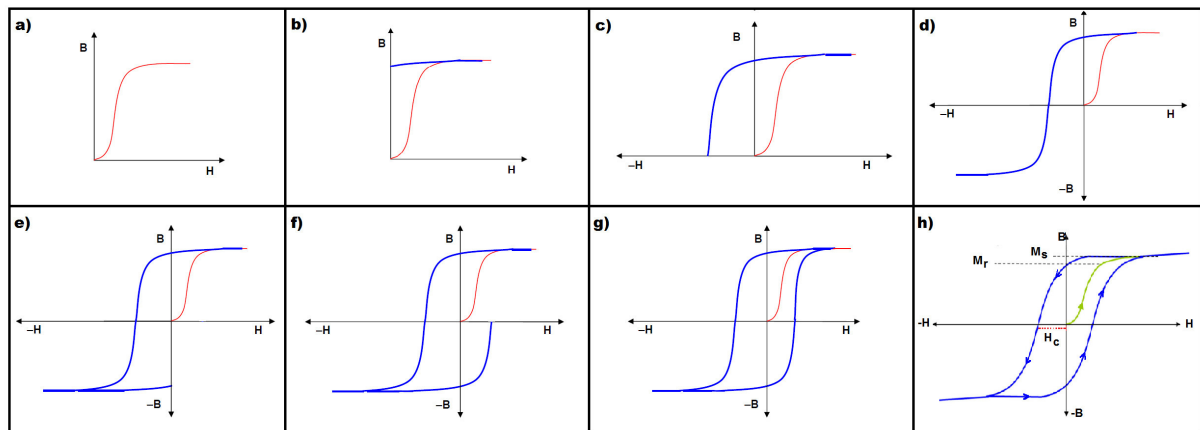


Figura 2.25: Construcción de la curva de histéresis magnética para un material ferromagnético o ferrimagnético [45].

2.6. Fluorescencia de rayos X (FRX)

La fluorescencia de rayos X es una técnica espectroscópica, basada en el estudio de emisiones secundarias o fluorescentes. Estas emisiones son generadas después de la excitación de los átomos constituyentes en una muestra mediante una fuente de rayos X. Esta radiación puede ser dispersada sin pérdida de energía (dispersión Rayleigh), con pérdida de energía (dispersión Compton) o puede generar una vacancia en alguna capa atómica. Esta vacancia ocurre cuando la radiación es suficientemente energética para desprender electrones fuertemente ligados a los orbitales internos del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, en otras palabras realizan una transición electrónica, de un nivel de mayor energía a un nivel de menor energía. En cada transición se emite un fotón de alta energía, característico de cada elemento, como se indica en la Fig. 2.26 [52].

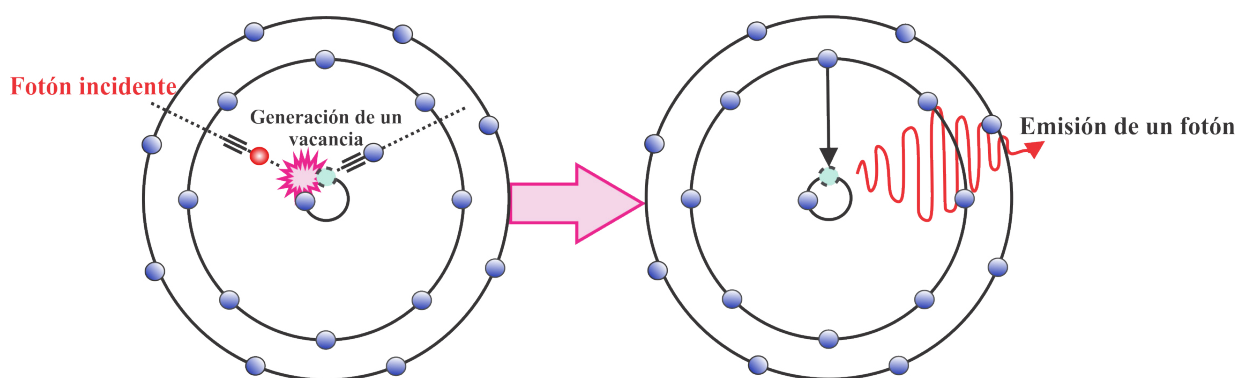


Figura 2.26: Representación esquemática de la absorción de un fotón de rayos X por un electrón en una capa interna de un átomo, generándose una vacancia. Luego de generar esta vacancia, se produce una transición energética de un electrón de un nivel de mayor energía hacia esta vacancia, en consecuencia se emite un fotón. A este fenómeno se le conoce como fluorescencia de rayos X [55].

La espectroscopía por fluorescencia de rayos X es una técnica no destructiva. Esta técnica permite identificar los elementos químicos presentes en una muestra, debido a la energía del fotón emitido, asociado a la longitud de onda característica de cada elemento presente [48], [52].

Además del análisis cualitativo, FRX nos permite realizar el análisis cuantitativo de los elementos identificados, midiendo primero la intensidad de la línea característica emitida para luego relacionarla con la concentración elemental .

Mediante la técnica de FRX, se puede realizar el análisis elemental, cuantitativo y cualitativo. Estos análisis son realizados en función de la longitud de onda (λ), como se expresa en la ec. 2.14 [49].

$$\frac{1}{\lambda} = k(Z - s)^2 \quad (2.14)$$

donde:

Z : número atómico del elemento.

k y s : constantes que dependen de la serie espectral de la línea de emisión.

La fluorescencia de rayos X por reflexión total (FRXT), puede ser considerada un caso particular de la fluorescencia de rayos X por dispersión de energía. En éste último caso, se produce un segundo rayo X en forma de radiación fluorescente debido a la radiación de rayos X de alta energía que son dirigidos hacia la muestra en un ángulo de aproximadamente $< 40.0^\circ$. Además, en fluorescencia de rayos X por dispersión de energía se produce un mayor background debido a la absorción y dispersión del rayo X al momento de interactuar con la muestra y portamuestra. Como consecuencia nos lleva a usar diferentes tipos de calibraciones para los diferentes tipos de portamuestras [50].

Tomando en cuenta éstas dificultades, se hizo una variante a esta técnica, que es la fluorescencia de rayos X por reflexión total (FRXT). En FRXT un haz monocromático de rayos X es dirigido hacia la muestra (Fig. 2.27) en un ángulo muy pequeño ($< 0.1^\circ$), menor que el ángulo crítico de reflexión externa, de tal manera que se obtenga la reflexión total. Esto produce una menor interacción entre la radiación incidente y el material reflector [51].

Las ventajas de usar la técnica de Fluorescencia de rayos X por reflexión Total en comparación con la Fluorescencia de rayos X por dispersión de Energía son:

- Reducción del ruido en el *Background*.
- Uso de menor cantidad de muestra en la preparación.
- Disminución en la distancia entre el detector y la muestra.
- Límites de detección en el nivel de los picogramos (*pg*).

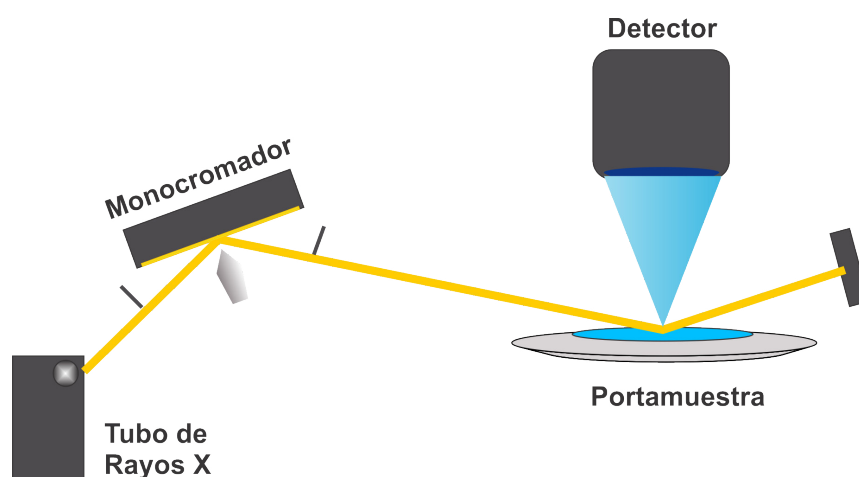


Figura 2.27: Principio de funcionamiento esquemático del equipo de Fluorescencia de rayos X por reflexión total [55].

Revisaremos algunos conceptos fundamentales que son necesarios para poder comprender este fenómeno.

✧ Reflexión y Refracción

Consideremos un haz de radiación que incide sobre una interfase lisa que separa dos medios que tienen diferentes índices de refracción los cuales denominaremos n_1 y n_2 , el haz en general es reflejada parcialmente y también refractada (transmitida) parcialmente hacia el segundo medio (Fig. 2.28).

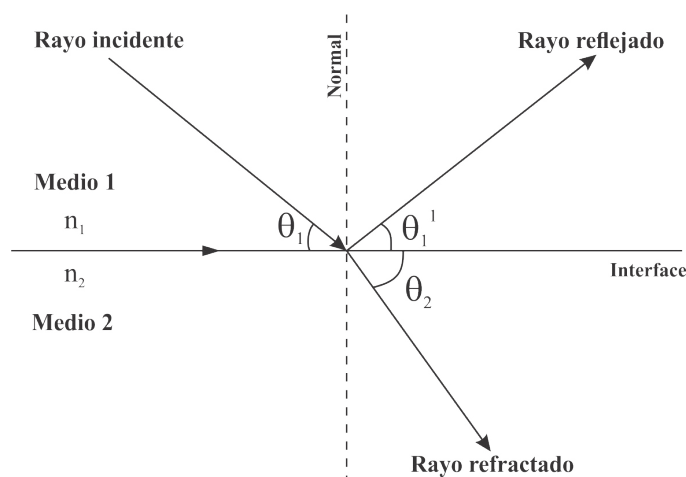


Figura 2.28: Rayo reflejado y refractado en un interfaz que separa dos medios diferentes.

Tenemos en cuenta también según una de las leyes de reflexión y refracción, que el ángulo de reflexión es igual al ángulo de incidencia:

$$\theta_1 = \theta_1^1 \quad (2.15)$$

Además por la Ley de Snell sabemos que la razón de los senos de los ángulos θ_1 y θ_2 , medidos a partir de la normal a la superficie, se relacionan directamente con la velocidad de la luz en cada medio respectivamnete, esto quiere decir matemáticamente:

$$v_2 \cos \theta_1 = v_1 \cos \theta_2 \quad (2.16)$$

Donde:

v_1 : Velocidad de la luz en el medio 1

v_2 : velocidad de la luz en el medio 2

Dividiendo la ec. 2.16 por la velocidad de la luz en el vacío (c), tenemos:

$$\frac{v_2}{c} \cos \theta_1 = \frac{v_1}{c} \cos \theta_2 \quad (2.17)$$

Por otro lado sabemos que el índice de refracción (n) es la razón entre la velocidad de la luz (c) en el vacío y la velocidad de la luz (v) en el material:

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.18)$$

Por lo tanto de la ec. (2.18), podemos expresar la ec. (2.17) de la siguiente manera:

$$n_1 \cos \theta_1 = n_2 \cos \theta_2 \quad (2.19)$$

Por lo que la ec. (2.19) es conocida como la ley de refracción o Ley de Snell, en honor al científico holandés Willebrord Snell.

✠ Reflexión interna total

Se a descrito en la subsección anterior, la manera o forma en que el haz de radiación se refleja y se transmite parcialmente en un interfaz entre dos medios distintos, por lo tanto cada uno tiene diferente índice de refracción. Sin embargo existen casos que en ciertas circunstancias el haz se puede reflejar completamnete en el interfaz, sin que refracte nada en

ella. El requisito indispensable para que este suceso ocurra es que el ángulo de incidencia del primer medio no supere un determinado ángulo crítico [52].

De la ec. (2.19) despejamos el valor del ángulo de incidente:

$$\cos \theta_1 = \frac{n_2}{n_1} \cos \theta_2 \quad (2.20)$$

Para los Rayos X, cualquier medio es ópticamente menos denso que el vacío y cualquier sólido ópticamente menos denso que el aire ($n_{sólido} < n_{aire} \sim 1$), por lo que si el ángulo $\cos \theta_2$ fuese cero, el haz refractado se introduciría tangencialmente a la interfase, tomando en cuenta esta consideración existirá un ángulo crítico para el haz incidente ($\theta_1 = \theta_c$), donde el haz refractado tome un valor de 0° , ($\cos \theta_2 = 1$).

Reemplazando la consideración anterior en la ec. (2.20) y tomando en cuenta que el índice de refracción en el aire es 1 ($n_{aire} = 1$):

$$\cos \theta_c = n_{sólido} \quad (2.21)$$

Donde $n_2 = n_{sólido}$

Por lo tanto de la ec. (2.21) hallaremos dicho ángulo crítico (θ_c), el cual será:

$$\theta_c = \arccos(n_{sólido}) \quad (2.22)$$

Pero el índice de refracción esta determinado en forma compleja de la siguiente manera:

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (2.23)$$

Donde i es la unidad imaginaria $\sqrt{-1}$, δ (parte real) representan la dispersión de la energía en el medio 2, β (parte imaginaria) absorción másica del medio, ambos parámetros están relacionadas a la longitud de onda [53].

Estos parámetro intrínsecos del material se pueden calcular de la siguiente manera:

$$\delta = \frac{N_a}{2\pi} r_e \rho \frac{Z}{A} \lambda^2 \quad (2.24)$$

y

$$\beta = \frac{\lambda}{4\pi} \mu_m \rho \quad (2.25)$$

Donde:

N_A : es el número de Avogadro (6.022×10^{23}) átomos/mol

r_e : radio del electrón (2.818×10^{-28}) cm

ρ : densidad (g/cm^3)

A : peso molecular

Z : número atómico

λ : longitud de onda del haz primario de rayos X

μ_m : coeficiente de absorción másico del material

Reemplazando la ec. (2.23) (parte real) en la ec. (2.21), resulta:

$$\cos \theta_c = 1 - \delta \quad (2.26)$$

Expandiendo la función coseno en una serie de Taylor:

$$1 - \frac{\theta_c^2}{2!} + \frac{\theta_c^4}{4!} - \frac{\theta_c^6}{6!} + \dots = 1 - \delta \quad (2.27)$$

y usando sólo los dos primeros términos de esta expansión

$$1 - \frac{\theta_c^2}{2!} = 1 - \delta \quad (2.28)$$

desarrollando lo anterior tenemos:

$$\theta_c \approx \sqrt{2\delta} \quad (2.29)$$

Reemplazamos los valores tanto de N_A y r_e y se obtendrá una expresión que nos permite calcular el valor del ángulo crítico de cualquier material.

$$\theta_c \cong \frac{1.65}{E} \sqrt{\frac{\rho Z}{A}} \quad (2.30)$$

donde E es la energía del haz primario de rayos X y esta dado en keV.

Si el ángulo de incidencia es menor que el ángulo crítico θ_c , según la Ley de Snell obtenemos valores para el ángulo refractado (θ_2) que no son reales. Esto quiere decir que los rayos X no penetran en el medio 2, por lo tanto estos se reflejaran completamente y a esta condición se le conoce como reflexión total.

✧ Coeficiente de reflexión total (R)

Este factor relaciona la radiación incidente y la radiación reflejada. El coeficiente de reflexión total aumenta con la intensidad de la radiación reflejada, esto nos dice que su valor será máximo cuando toda la radiación incidente es completamente reflejada. Además tenemos que tener en cuenta que esto se cumple para valores de ángulos (θ) que necesariamente deben de ser menor que el valor del ángulo crítico (θ_c). Caso contrario ($\theta > \theta_c$), la radiación es mayormente transmitida.

De las ecuaciones de Fresnel hallaremos el valor del coeficiente de reflexión total o reflectividad. Estas ecuaciones nos proporcionan una descripción del comportamiento de los haces de radiación incidente y reflejada en conjunto con sus vectores de campo eléctrico y magnético [54], esto nos llevará a la siguiente relación:

$$R = \begin{cases} 1 & \text{si } \theta < \theta_c \\ \left| \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1 + \theta_2} \right|^2 & \text{si } \theta > \theta_c \end{cases} \quad (2.31)$$

✧ Profundidad de penetración (z_e)

Podemos definir este parámetro como la profundidad que un haz de rayos X penetra en un medio homogéneo, además la intensidad va ir disminuyendo en un factor de $1/e$ (37 %) de su intensidad inicial. Este parámetro está relacionado con el ángulo de incidencia, ángulo crítico, dispersión y absorción del material, su representación matemática es:

$$z_e = \frac{\lambda}{4\pi \sqrt{\delta \times \left[\sqrt{\left(\left(\frac{\theta}{\theta_c}\right)^2 - 1\right)^2 + \left(\frac{\beta}{\delta}\right)^2} - \left(\left(\frac{\theta}{\theta_c}\right)^2 - 1\right) \right]}} \quad (2.32)$$

De la ec. (2.32) deducimos que la profundidad de penetración crece para ángulos mayores al ángulo crítico ($\theta > \theta_c$) [56].

✧ Intensidad de la señal

La intensidad de la señal se mide dentro del campo de onda estacionario generado por la interferencia constructiva de los rayos X incidentes y de los reflejados (Fig. 2.29). La interferencia constructiva que se genera dentro del campo estacionario de las ondas nos lleva a que la intensidad en el interior de esta aumente.

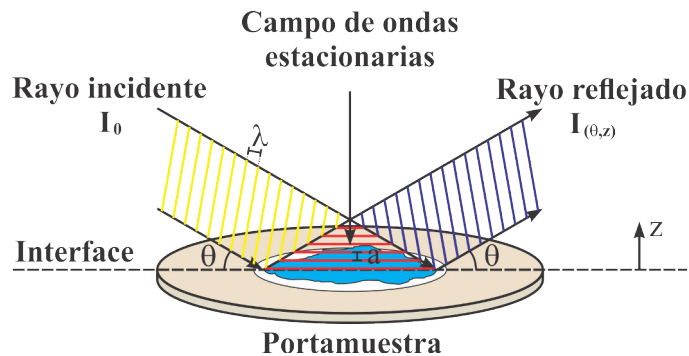


Figura 2.29: Campo de ondas estacionarias por encima de una muestra de mínimo espesor [57]

Este factor está relacionado con el ángulo de incidencia y la posición (z) por encima del reflector, la cual está dada de la siguiente manera:

$$I_{(\theta,z)} = I_0[1 + R_{(\theta)} + 2\sqrt{R_{(\theta)}} \cos(\frac{2\pi z}{a} - \phi_{(\theta)})] \quad (2.33)$$

Donde R_{θ} es la reflectividad asociada al material, I_0 es la intensidad del haz primario de rayos X, $\cos(\frac{2\pi z}{a} - \phi_{(\theta)})$ es la diferencia de fase entre las ondas incidentes y reflejadas, las cuales están relacionadas con la distancia espacial $2\pi za$ y un desplazamiento de fase $\phi_{(\theta)}$ que solo ocurre en la región angular de reflexión total. En este factor interviene el valor del ángulo crítico, matemáticamente es expresado como:

$$\phi_{(\theta)} = \arcsin[2(\frac{\theta}{\theta_c})^2 - 1] \quad (2.34)$$

Un detalle a considerar es que la intensidad en fluorescencia de rayos X por reflexión total ($\theta < \theta_c$) es del orden del doble que en fluorescencia de rayos X convencional ($\theta > \theta_c$), debido a que los átomos presentes se ven excitados por el haz incidente y por el haz reflejado [53].

✧ Intensidad de la señal del fondo espectral

La contribución del fondo espectral es proporcionado por el portamuestra, consideraremos a este ópticamente plano y homogéneo, para este caso la intensidad de las ondas evanescentes que penetran en el portamuestra está dado por la siguiente relación:

$$I_{(\theta,z)} = I_0[1 + R_{(\theta)} + 2\sqrt{R_{\theta}} \cos \phi_{\theta}] \exp(\frac{-z}{z_e}) \quad (2.35)$$

Donde z_e es la profundidad de penetración.

La ec. (2.35) nos indica que hasta una determinada profundidad z del portamuestra, el rayo incidente puede producir señales de fluorescencia de sus elementos que lo constituyen, esta intensidad será proporcional a la intensidad del rayo incidente a dicha profundidad. Esta ecuación también está relacionada con el valor del ángulo crítico, debido a que por debajo de este valor la contribución del fondo espectral decae rápidamente, por que como hemos descrito anteriormente el haz de rayos X es reflejado casi en su totalidad lo que no es reflejado penetra sólo unos nanómetros en el porta muestra. En caso que el valor del ángulo incidente sea mayor al valor del ángulo crítico ($\theta > \theta_c$), tendríamos el caso de fluorescencia de rayos X convencional donde el fondo espectral aumentará.

Capítulo 3

Procedimiento experimental

En este capítulo se describe la metodología de síntesis de las nanopartículas de magnetita, así como las condiciones experimentales para su caracterización. El análisis estructural se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X, el orden local mediante espectroscopia Mössbauer, el comportamiento magnético mediante magnetometría de muestra vibrante. Además se realizó medidas de fluorescencia de rayos X por reflexión total, para determinar la composición elemental en la muestra, así como el grado de contaminación durante el proceso de síntesis.

3.1. Reacción mecanoquímica

En el proceso de mecanosíntesis se usó un molino vibratorio de alta energía – SPEX 8000 (Fig. 3.1). En el interior de este molino se agitó un contenedor a 1250 rpm, conteniendo hierro en polvo, agua destilada y billas de acero inoxidable.

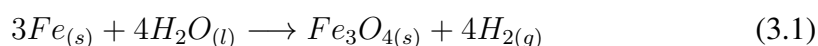


Figura 3.1: Molino vibratorio de alta energía SPEX 8000. Laboratorio de síntesis de materiales, Facultad de Ciencias Físicas – Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

✧ Proceso de síntesis

El proceso de síntesis de las nanopartículas de magnetita se llevó a cabo mediante una reacción mecano-química al interior de un contenedor de forma cilíndrica.

- Partimos de Fe en polvo de alta pureza (99.99 %), con tamaño de partícula de aproximadamente $10\ \mu m$, adquirido de Merck; agua destilada de la empresa Aquafil y billas de acero inoxidable con diámetro de (12.00 ± 0.05) mm.
- La relación de carga entre la masa del hierro y la masa de las billas, estuvieron en proporción de 1 a 10. Se usó 5 billas de acero inoxidable, con masa total de (41.1 ± 0.41) g; a la cual le corresponde una masa de hierro igual a (4.11 ± 0.04) g.
- La reacción química entre el hierro en polvo y el agua destilada, para la formación de la magnetita, se dió mediante la siguiente ecuación química:



- Para este proceso se utilizó un volumen de (10.00 ± 0.05) ml de agua destilada. A partir de la relación estequiométrica, en la Ec. (3.1), se determinó que el reactivo limitante era el hierro y el reactivo en exceso era el agua.
- Todos los elementos y componentes mencionados anteriormente fueron puestos al interior del vial cilíndrico, en atmósfera inerte (gas argón). Esta atmósfera evitará la oxidación del hierro, por efecto de otros agentes externos que no deberían involucrarse en la reacción mecanoquímica, tales como el oxígeno presente en el aire. Luego se cerró y aseguró el contenedor, para evitar posibles aberturas durante el proceso de síntesis.
- Al cabo de 1, 10, 20, 30, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85 y 90 horas de molienda, se extrajeron pequeñas cantidades de muestra (~ 100 mg) para su análisis respectivo. Luego de ser extraídas, fueron secadas en un desecador al vacío, de esta manera, se evitó su oxidación por el oxígeno presente en el ambiente.

3.2. Caracterización estructural

3.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

Las medidas de difracción de rayos X de este trabajo se realizaron en el laboratorio de difracción de rayos X, de la Facultad de Ciencias Físicas – Universidad Nacional Mayor de San Marcos. El equipo utilizado fue un difractómetro de polvo, modelo D8 Focus marca Bruker (Fig. 3.2), operado con voltaje de 40 kV y corriente de 30 mA. A partir de un tubo de Cu son generados rayos X con longitud de onda de 1.5406 \AA . Este equipo opera en geometría Bragg-Bretano.



Figura 3.2: Difractómetro de polvo, modelo D8 Focus marca Bruker. Laboratorio de difracción de rayos X, de la Facultad de Ciencias Físicas – Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Las medidas fueron realizadas en un portamuestra *background zero* con diámetro de 3 cm. Este portamuestra se utilizó debido a la poca cantidad de muestra ($\sim 100 \text{ mg}$) extraída para las diferentes horas de molienda. La barradura del ángulo de Bragg (2θ) fue de 10° a 100° , con un paso de 0.02° por segundo.

3.3. Caracterización magnética

3.3.1. Espectroscopia Mössbauer (EM)

Estas medidas fueron realizadas en la Facultad de Ciencias Físicas – Universidad Nacional Mayor de San Marcos. El equipo utilizado fue un espectrómetro de transmisión, con fuente radiactiva de 25 mCi ^{57}Co en matriz de rodio (Fig. 3.3).



Figura 3.3: Espectrómetro Mössbauer de transmisión. Facultad de Ciencias Físicas – Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

La velocidad del espectrómetro fue calibrada con una muestra patrón ($\alpha - \text{Fe}$). Para realizar estas medidas se utilizaron portamuestra de cobre de (8.00 ± 0.05) mm de diámetro interno. Al interior de esta cavidad se colocó cada muestra en polvo (~ 20 mg). Las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente, con una duración aproximada de un día.

3.3.2. Magnetometría de muestra vibrante (MMV)

Estas medidas fueron realizadas en la Facultad de Ciencias Físicas – Universidad Nacional Mayor de San Marcos. El equipo utilizado fue un magnetómetro de muestra vibrante, modelo VersaLab, marca Quantum Design (Fig. 3.4). Este magnetómetro tiene una sensibilidad mayor a 10^{-6} emu (*electromagnetic unit*).



Figura 3.4: Magnetómetro de muestra vibrante. Facultad de Ciencias Físicas – Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

La muestra se colocó en un portamuestra de acrílico al interior del magnetómetro. El portamuestra está sujeto a un astil, que vibra a una frecuencia de 40 Hz, paralelo al campo magnético producido por el equipo. Éste campo magnético fue barrido de -20 a 20 kOe; como resultado se registra la magnetización en la muestra. Ésta medida fue realizada a temperatura ambiente (300 K).

Ésta técnica fue aplicada a las muestras de 0, 10, 40, 60 y 90 h de molienda. A partir de estos resultados, se realizó el estudio complementario del comportamiento magnético a la muestra de 90 h de molienda, para temperaturas de 50, 100, 150, 200, 250 y 300 K.

3.3.3. *Zero field cooling (ZFC) - Field cooling (FC)*

Estos estudios magnéticos fueron realizados en la Facultad de Ciencias Físicas – Universidad Nacional Mayor de San Marcos. El equipo utilizado fue un magnetómetro de muestra vibrante, modelo VersaLab, marca Quantum Design (Fig. 3.4). Este magnetómetro tiene una sensibilidad mayor a 10^{-6} emu (*electromagnetic unit*).

A continuación se realizará una breve descripción del proceso de medida en las muestras de 40, 60 y 90 h de molienda. En la técnica *zero field cooling* (ZFC), la muestra es enfriada desde temperatura ambiente (300 K) hasta un valor de temperatura deseada (50 K). Durante este proceso de enfriamiento el campo magnético es nulo. Posteriormente la muestra es calentada con un valor mínimo de campo magnético externo (100 Oe) hasta 300 K, en este segundo proceso se registra la magnetización inherente a la muestra.

El inicio de la técnica *field cooling* (FC) se da en este valor de temperatura (300 K) y posteriormente la muestra es enfriada hasta 50 K. En esta última etapa, se aplicó un campo magnético externo de 100 Oe. Como consecuencia de este proceso, se registra la magnetización en la muestra en respuesta al campo aplicado.

3.4. Composición elemental

3.4.1. Fluorescencia de rayos X (FRXT)

Las medidas de fluorescencia de rayos X por reflexión total se realizaron en la Facultad de Ciencias Físicas – Universidad Nacional Mayor de San Marcos. El equipo utilizado es un espectrómetro de sobremesa portátil, modelo S2 PICOFOX, marca Bruker (Fig. 3.5), con límites de detección en rango de ppb y ppm.

Para esta caracterización se utilizó 25 mg de muestra, diluída en 2.50 ml de tritón al 1 % y 5 μ l de galio como estándar interno. El volumen del tritón como del galio fueron calculados para los 25 mg de muestra a usar. Esta solución se colocó en un agitador (vortex) durante 15 min a 2500 rpm. Luego de este proceso, se pipeteó 10 μ l de la solución sobre un portamuestra de acrílico. Seguidamente el portamuestra fue llevado a un desecador en vacío para secar la solución en estudio. Finalmente la muestra es colocada en el equipo.

Cada medida fue realizada durante 1000 s; así se determinó las concentraciones (en mg/kg) para la composición elemental de las muestras y su grado de contaminación durante la molienda.

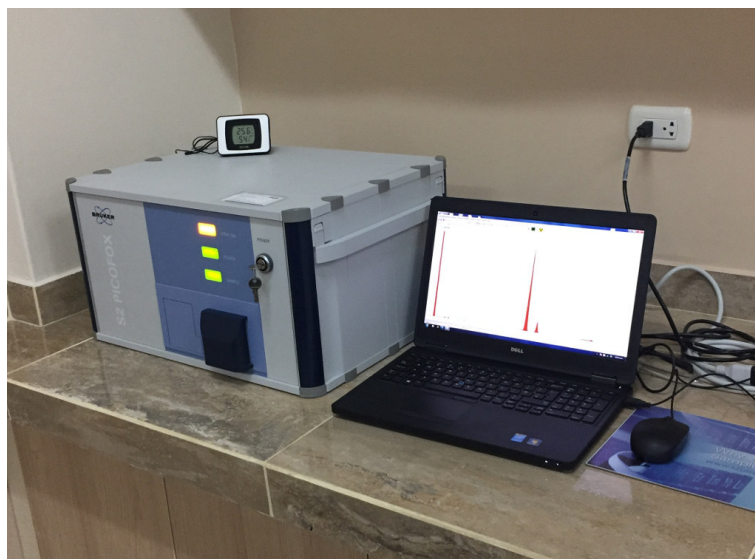


Figura 3.5: Equipo de fluorescencia de rayos X por reflexión total, modelo S2 PICOFOX, marca Bruker. Facultad de Ciencias Físicas – Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Capítulo 4

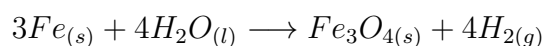
Resultados y discusión

En este capítulo se presentan y discuten los resultados experimentales obtenidos con las diferentes técnicas de caracterización descritas en el Cap. 3, para las muestras sintetizadas durante el proceso de molienda.

4.1. Reacción mecanoquímica

La reacción mecanoquímica entre el agua destilada y hierro en polvo, permite la formación de la magnetita. Ambos fueron introducidos en un vial en atmósfera inerte (gas argón), de esta manera se evita que la oxidación del hierro no sea producida por las moléculas de oxígeno presentes en el aire. La síntesis de magnetita sólo se produce por la interacción del agua y hierro. La atmósfera controlada evita la formación de otras fases, producidas por la oxidación del hierro por acción del oxígeno en el aire.

Este proceso de síntesis sigue la ecuación química (Ec. (3.1)):



El argón no interviene en la ecuación química, por ser un gas inerte. La ec. (3.1) indica la formación de magnetita, a partir de hierro y agua. Este proceso de formación fue continuo por tener al agua como reactivo en exceso, existiendo un remanente de hidrógeno durante el proceso de síntesis. Como resultado, la fase de magnetita se obtuvo a partir de las 85 h de molienda.

Durante la reacción mecanoquímica, en el hierro (de red bcc) se producen vacancias, que van siendo ocupadas por iones oxígeno (O^{2-}). Esta difusión del oxígeno produce estados de oxidación 2+ y 3+ para el hierro. Los iones ferroso (Fe^{2+}) y férrico (Fe^{3+}) forman sub-redes (tetraédricas y octaédricas). En ambas sub-redes, estos iones se ubican en los centros del poliedro. En la sub-red tetraédrica, se ubican solamente los iones Fe^{3+} , mientras que en la octaédrica, se ubican en la misma cantidad los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} . Los momentos magnéticos en cada sub-red presentan orientación opuesta, característico de una estructura espinela inversa, propio de la magnetita (de red fcc).

Este reordenamiento de átomos (hierro y oxígeno) fue observado mediante la difracción de rayos X (DRX). Los sitios correspondientes a las sub-redes tetraédricas (sitio A) y octaédricas (sitio B) son apreciados mediante la espectroscopia Mössbauer (EM). El estudio magnético se realizó mediante magnetometría de muestra vibrante (MMV) y la transición de Verwey mediante *zero field cooling* (ZFC) y *field cooling* (FC). Finalmente, para medir el grado de contaminación en la muestra debido al proceso de molienda se realizaron medidas de fluorescencia de rayos x por reflexión total (FRXT).

4.2. Caracterización estructural

4.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica permite caracterizar estructuralmente las muestras sintetizadas, así como obtener información sobre las fases presentes a partir de los difractogramas. A los difractogramas obtenidos se les realizó el refinamiento Rietveld. Este refinamiento permite determinar el tamaño de grano, microtensión, parámetro de red y el porcentaje de cada fase.

Los difractogramas para las muestras obtenidas durante el proceso de síntesis se presentan en la Fig. 4.1 y Fig. 4.2.

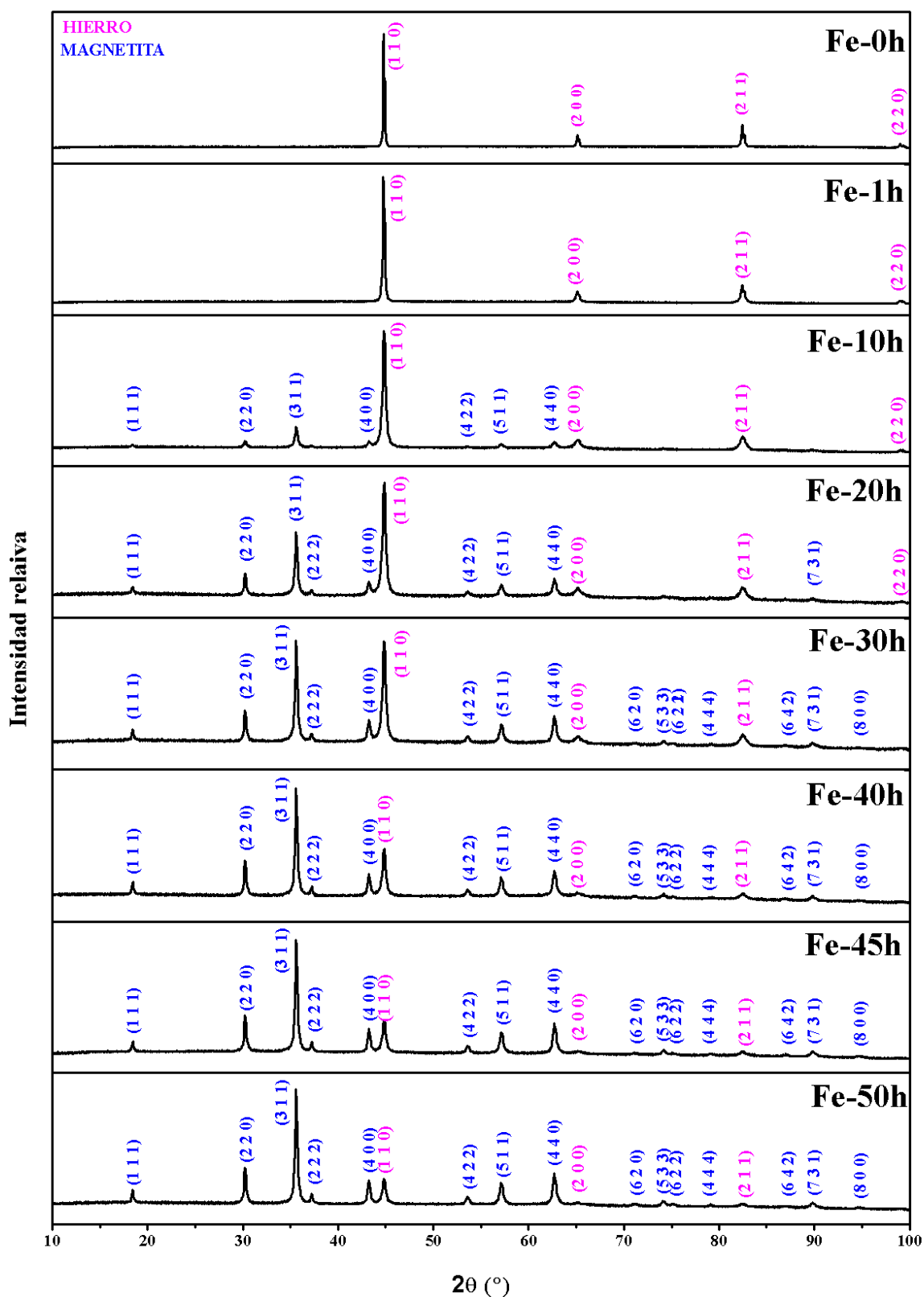


Figura 4.1: Patrones de difracción de las primeras 50 horas de molienda (0 - 50 h)

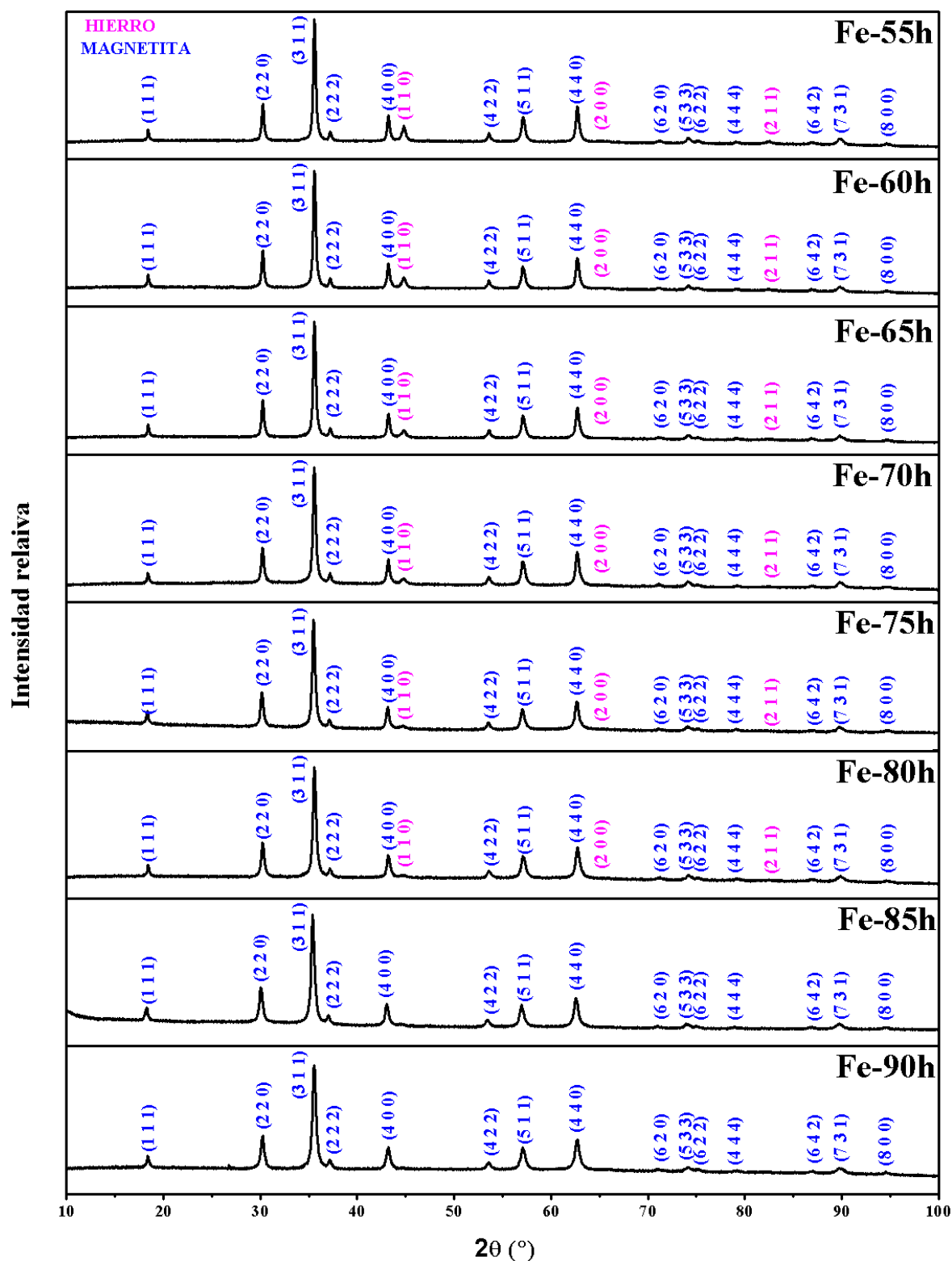


Figura 4.2: Patrones de difracción de las últimas 40 horas de molienda (55 - 90 h)

En la serie de difractogramas (Fig. 4.1 y 4.2) se aprecia la evolución temporal de los patrones de difracción. Estos patrones de difracción corresponden a la fase de hierro, que se tenía inicialmente, y magnetita que se forma con el tiempo de molienda. Este reconocimiento de fases fue realizado con ayuda de las fichas cristalográficas número 00-006-0696 y 00-019-0629 (IUCr – International Union of Crystallography), para hierro y magnetita respectivamente.

En la Fig. 4.1, a la primera hora de molienda (Fe-1h), se tiene la presencia de los picos de difracción para el hierro que aún no reacciona. A partir de las 10 h (Fe-10h) hasta las 80 h (Fe-80h) de molienda, los difractogramas muestran la contribución de ambas fases (hierro y magnetita). A las 85 h (Fe-85h) y 90 h (Fe-90h) de molienda sólo se tiene la presencia de la fase magnetita.

Los patrones de difracción de magnetita y maghemita son muy similares (indicado en el Cap. 2), debido a que ambas fases poseen la misma estructura cúbica, con parámetros de red muy próximos [59], [60]. La similitud en la información cristalográfica, se aprecia al comparar los índices de Miller y los ángulos de Bragg, en cada pico de difracción para ambas fases. Esta comparación realizada del difractograma obtenido para la muestra de 85 h de molienda (Fe-85h) se presenta en la Tabla 4.1.

En la Tabla 4.1 y el difractograma de la maghemita (Fig. 2.9), se exhiben picos extra en comparación a la magnetita. Los picos de difracción complementarios en la maghemita ocurren por la simetría adicional debido al ordenamiento de las vacancias presentes en esta [6]. Los ángulos de Bragg presentan un ligero corrimiento. Estas diferencias, permiten identificar la presencia de estas fases (maghemita y magnetita). En este trabajo, la muestra Fe-85h se asemeja más a la fase de magnetita. La difracción de rayos X es una técnica complementaria para la caracterización de fases en este trabajo.

Tabla 4.1: Tabla de los planos de reflexión (índices de Miller) y posiciones angulares de la muestra Fe-85h en comparación con las fichas cristalográficas para maghemita y magnetita

Maghemita (JCPDS 39-1346)		Magnetita (JCPDS 19-0629)		Muestra Fe-85h	
$2\theta(^{\circ})$	h k l	$2\theta(^{\circ})$	h k l	$2\theta(^{\circ})$	h k l
14.96	1 1 0	—	—	—	—
18.38	1 1 1	18.27	1 1 1	18.28	1 1 1
23.77	2 1 0	—	—	—	—
26.10	2 1 1	—	—	—	—
30.24	2 2 0	30.10	2 2 0	30.08	2 2 0
35.63	3 1 1	35.42	3 1 1	35.44	3 1 1
37.25	2 2 2	37.05	2 2 2	37.05	2 2 2
43.28	4 0 0	43.05	4 0 0	43.09	4 0 0
53.73	4 2 2	53.49	4 2 2	53.45	4 2 2
57.27	5 1 1	56.94	5 1 1	56.98	5 1 1
62.93	4 4 0	62.52	4 4 0	62.55	4 4 0
71.38	6 2 0	70.93	6 2 0	70.97	6 2 0
74.47	5 3 3	73.95	5 3 3	73.96	5 3 3
75.45	6 2 2	74.96	6 2 2	74.91	6 2 2
79.45	4 4 4	78.93	4 4 4	78.98	4 4 4
87.31	6 4 2	86.70	6 4 2	86.93	6 4 2
90.23	7 3 1	89.62	7 3 1	89.72	7 3 1
95.11	8 0 0	94.43	8 0 0	94.58	8 0 0

En este trabajo se realizó el refinamiento Rietveld (usando el software Fullproof) para los difractogramas presentados en la Fig. 4.1 y Fig. 4.2. Este análisis permite cuantificar la formación de la fase magnetita e hierro remanente, a partir del porcentaje de área relativa en cada fase; proporciona información respecto al tamaño de grano, microtensión y parámetro de red. Los resultados obtenidos del refinamiento Rietveld son presentados a continuación.

✠ Porcentaje de área relativa

El porcentaje de área relativa indica el valor aproximado del porcentaje de cada fase presente en la muestra. La disminución y aumento en el porcentaje de área relativa para el hierro y la magnetita, respectivamente, es observado en los difractogramas obtenidos para el proceso de síntesis (Fig.

4.1 y 4.2), donde podemos notar la disminución de intensidad para los picos característicos del hierro y el aumento para los picos característicos de la magnetita. Estos valores se cuantificaron mediante el refinamiento Rietveld, los resultados obtenidos se presentan en la Fig. 4.3 y la Tabla 4.2.

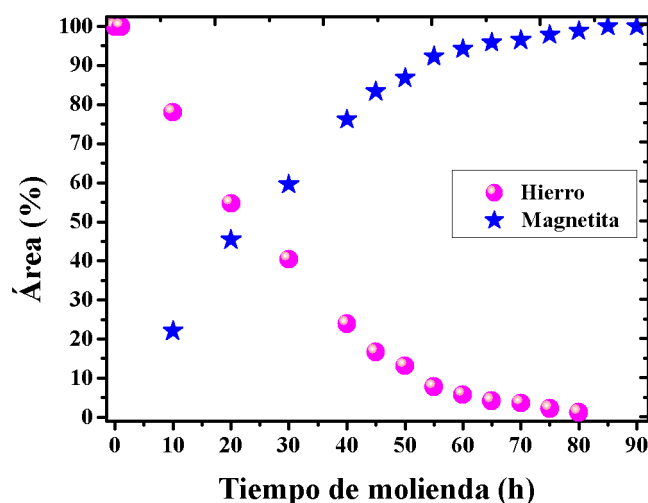


Figura 4.3: Porcentaje de área relativa correspondiente a las fases de hierro y magnetita obtenidos del refinamiento Rietveld para los diferentes tiempos de molienda.

De la Fig. 4.3, apreciamos que conforme aumenta el tiempo de molienda, el porcentaje de área para el hierro disminuye progresivamente hasta las 80 h de molienda, esto indica que la estructura del hierro se ha transformado completamente en magnetita. Para la fase de magnetita su porcentaje de área aumenta de forma progresiva, correspondiente al hierro que reacciona gradualmente con el oxígeno hasta formar la fase de magnetita a las 85 h de molienda (Fe-85h).

✂ Tamaño de grano y Microtensión

El tamaño de grano y la microtensión están referidos a la formación de cada fase durante el proceso de molienda. Para la fase de hierro y magnetita estos valores son presentados en la Fig. 4.4 y Fig. 4.5, respectivamente.

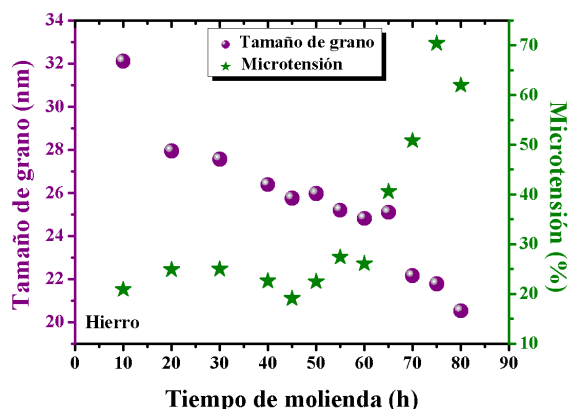


Figura 4.4: Tamaño de grano y microtensión obtenidos del refinamiento Rietveld para la fase de hierro.

En la Fig 4.4, el tamaño de grano para el hierro tiende a disminuir, por el contrario su microtensión aumenta conforme transcurre el tiempo de molienda. Este comportamiento es típico de un proceso de nanoestructuración. La energía mecánica suministrada a los polvos dentro del contenedor mediante el golpe de las billas durante el proceso de síntesis, produce deformación en la estructura del hierro; generando así aumento en la microtensión. Esta deformación en la red cristalina del hierro (bcc) y la producción de vacancias forman una nueva estructura cristalina (magnetita). Durante la evolución temporal se aprecia un ensanchamiento del ancho a media altura en los picos correspondientes a planos cristalográficos del hierro; este efecto es apreciado también en los cambios de intensidad (Fig. 4.1 y Fig. 4.2).

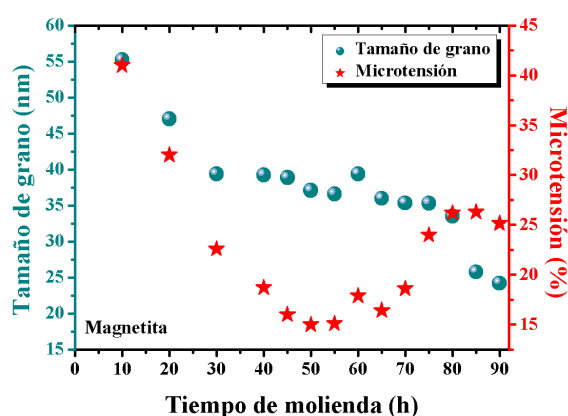


Figura 4.5: Tamaño de grano y microtensión obtenidos del refinamiento Rietveld para la para la fase de magnetita

La Fig. 4.5 muestra el comportamiento de la microtensión y del tamaño de grano para la magnetita durante el proceso mecanoquímico. Esta fase se aprecia desde las 10 h hasta las 90 h de molienda. Desde las 10 h hasta las 80 h de molienda de forma simultánea se presentan los procesos de formación y nanoestructuración. Para las 10 h de molienda (inicio de la observación de la fase magnetita) la microtensión es elevada. Este elevado valor de microtensión es asociado al inicio de la formación de la magnetita. Durante la formación de esta fase, se produce de inserción de los átomos de oxígeno en las vacancias generadas por la molienda mecánica en la estructura del hierro, produciéndose las sub-redes tetraédrica (sitio A) y octaédrica (sitio B), características en la magnetita. En este proceso de inserción, la estructura no es estable, como consecuencia se presenta un alto valor en la microtensión.

La microtensión disminuye de forma progresiva hasta las 50 h de molienda, esto indica que la estructura se va estabilizando y es corroborado con el aumento gradual de la fase de magnetita (Fig. 4.3). A partir de las 50 h de molienda, se tiene un mayor porcentaje de área relativa de dicha fase con respecto a la del hierro.

Desde las 60 h hasta las 80 h de molienda, su microtensión aumenta progresivamente debido al proceso de nanoestructuración, predominante en este intervalo de tiempo. La disminución del tamaño de grano no es tan notoria, hasta las 80 h de molienda, debido a la simultaneidad de ambos procesos (formación y nanoestructuración). La formación de la fase de magnetita es la responsable del aumento del tamaño de grano; mientras la nanoestructuración es responsable por su disminución. Estos procesos compiten, produciendo la disminución poco notoria del tamaño de grano. Para las 85 h y 90 h de molienda, sólo está presente la fase de magnetita, por tanto el proceso de nanoestructuración es predominante, esto corresponde al aumento de la microtensión y disminución del tamaño de grano, obteniéndose un valor de 24 nm aproximadamente para las 90 h de molienda.

La disminución del tamaño de grano es observada también en el trabajo de Carvalho et. al. [5], pero se muestra un comportamiento opuesto en trabajos previos a este como el de Musa et. al [14]. Este último grupo, atribuye el aumento del tamaño de grano a los efectos competitivos de fractura y soldadura en frío durante la molienda. Considerando que después que la magnetita alcanza un tamaño crítico es más dúctil y como resultado el tamaño de cristalito incrementa [14].

✠ Parámetro de red

En la Fig. 4.6 se presentan los parámetros de red obtenidos mediante el refinamiento Rietveld para la fase de hierro y magnetita.

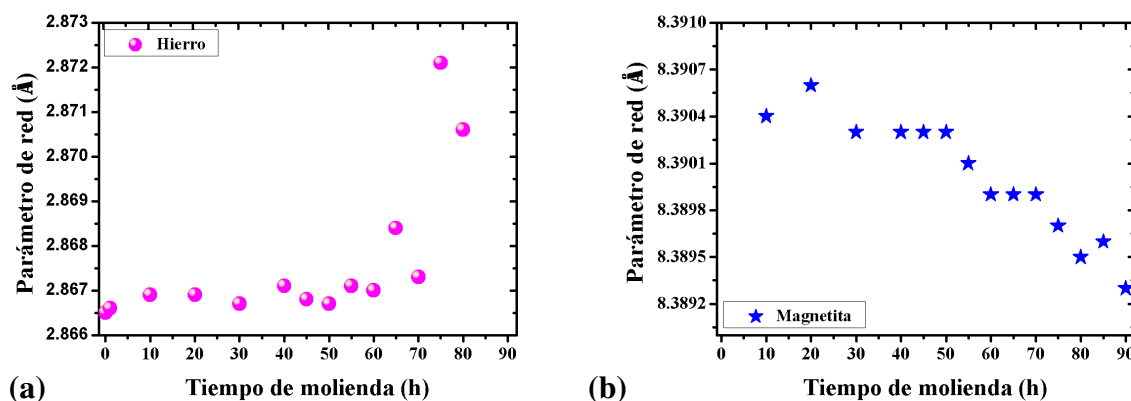


Figura 4.6: Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld para la: (a) fase de hierro; (b) fase de magnetita.

Conforme transcurre el tiempo de molienda, el parámetro de red para el hierro aumenta gradualmente, como se aprecia en la Fig. 4.6 (a). El aumento progresivo del parámetro de red, lo aleja de su valor teórico (2.866 Å) e incrementa la microtensión, como se aprecia en la Fig. 4.4. La variación en el parámetro de red del hierro es causada por la tensión producida en su red cristalina y difusión del oxígeno en las vacancias generadas en su estructura, durante el proceso de síntesis.

El parámetro de red en la magnetita tiende a disminuir al transcurrir el tiempo de molienda, como se aprecia en la Fig. 4.6 (b). En las primeras 50 h de molienda, el parámetro de red de la magnetita tiende a estabilizarse (Fig. 4.6 (b)). Esta tendencia corresponde a una disminución en su microtensión (Fig. 4.5). A partir de las 55 h, el parámetro de red disminuye notoriamente, produciendo un incremento en la microtensión, correspondiente al proceso de nanoestructuración. Los resultados obtenidos son más próximos al parámetro de red teórico de la magnetita (8.396 Å), con respecto al parámetro de red teórico de la maghemita (8.347 Å). En consecuencia la fase obtenida a las 70 h de molienda es más cercana en un 85 % a magnetita que a maghemita. Este valor (85 %) corresponde a una ligera oxidación en la magnetita, es decir se tendría una magnetita no estequiométrica, como se verá en la Sec. 4.3.1.

Estos resultados fueron comparados con los obtenidos en el trabajo de Carvalho et. al., donde se llega a un buen acuerdo en la disminución del parámetro de red en la magnetita conforme el tiempo de molienda incrementa. Este grupo menciona que esta disminución en el parámetro de red podría deberse a la oxidación parcial del Fe+2 en la magnetita [5].

Tabla 4.2: Tabla de los parámetros estructurales obtenidos del refinamiento Rietveld de los difractogramas para las diferentes horas de molienda.

Tiempo de molienda (h)	Muestra	Fase	Parámetro de red (Å)	Microtensión (%)	Tamaño de cristalito (nm)	Área (%)
0	Fe-0h	<i>Fe</i>	2.8665	6.8	241.6	100
1	Fe-1h	<i>Fe</i>	2.8666	16.9	225.3	100
10	Fe-10h	<i>Fe</i>	2.8669	20.9	32.1	77.98
		<i>Fe₃O₄</i>	8.3904	41.0	55.2	22.02
20	Fe-20h	<i>Fe</i>	2.8669	24.9	27.9	54.67
		<i>Fe₃O₄</i>	8.3906	32.0	47.0	45.33
30	Fe-30h	<i>Fe</i>	2.8667	25.0	27.6	40.42
		<i>Fe₃O₄</i>	8.3903	22.6	39.4	59.58
40	Fe-40h	<i>Fe</i>	2.8671	22.6	26.4	23.84
		<i>Fe₃O₄</i>	8.3903	18.7	39.3	76.16
45	Fe-45h	<i>Fe</i>	2.8668	19.1	25.7	16.64
		<i>Fe₃O₄</i>	8.3903	16.0	38.9	83.36
50	Fe-50h	<i>Fe</i>	2.8667	22.5	26.0	13.15
		<i>Fe₃O₄</i>	8.3903	15.0	37.1	86.85
55	Fe-55h	<i>Fe</i>	2.8671	27.4	25.2	7.73
		<i>Fe₃O₄</i>	8.3901	15.1	36.6	92.27

Tiempo de molienda (h)	Muestra	Fase	Parámetro de red (Å)	Microtensión (%)	Tamaño de cristalito (nm)	Área (%)
60	Fe-60h	Fe	2.8670	26.1	24.8	5.74
		Fe_3O_4	8.3899	17.9	39.4	94.26
65	Fe-65h	Fe	2.8684	40.6	25.1	4.12
		Fe_3O_4	8.3899	16.4	36.0	95.88
70	Fe-70h	Fe	2.8673	50.8	22.6	3.54
		Fe_3O_4	8.3899	18.6	35.3	96.46
75	Fe-75h	Fe	2.8721	70.4	21.8	2.15
		Fe_3O_4	8.3897	24.0	35.3	97.85
80	Fe-80h	Fe	2.8706	63	20.8	1.15
		Fe_3O_4	8.3895	26.2	33.5	98.85
85	Fe-85h	Fe_3O_4	8.3896	26.3	25.7	100.00
90	Fe-90h	Fe_3O_4	8.3893	22.0	24.2	100.00

4.3. Caracterización magnética

4.3.1. Espectroscopia Mössbauer

Esta técnica permite identificar los sitios estructurales para el hierro, característicos de cada fase (hierro y magnetita). Cada sitio estructural es representado por un sexteto, con parámetros hiperfinos referenciados en el literatura ([24], [17], [5]).

La evolución temporal de los espectros Mössbauer se muestran en la Fig. 4.7 y Fig. 4.8, con sus respectivos ajustes (línea roja), realizados mediante el software Igor Normos. En estos ajustes, se consideran los sextetos correspondientes al hierro (línea verde), sitio A (línea magenta) y sitio B (línea azul). Cada sexteto representa un subespectro que permite el ajuste del espectro correspondiente a cada muestra.

El espectro correspondiente a la muestra de hierro en polvo (Fe-0h), fue ajustado con un subespectro de parámetros hiperfinos característicos de la fase hierro ($\delta = -0.110$ mm/s, $B_{hf} = 33$ T) [17]. Esta fase está presente hasta las 80 h de molienda, sufriendo pequeños cambios en sus parámetros hiperfinos, como se muestra en la Tab. 4.3. Esta variación refleja la modificación del entorno estructural alrededor del átomo de hierro, producido por la generación de vacancias y la difusión del oxígeno en su estructura.

A partir de las 10 h hasta las 80 h de molienda, los espectros Mössbauer fueron ajustados con tres sextetos, el primero para el hierro, el segundo para el sitio A y el tercero para el sitio B, los dos últimos atribuidos a la fase de magnetita. La presencia de estos tres subespectros corrobora la coexistencia de estas fases, como fue discutido en los resultados de difracción de rayos X (Sec. 4.2.1). Durante la coexistencia de estas fases, hierro y magnetita, se aprecia la disminución de la primera y el aumento de la segunda. Las muestras 85 h y 90 h fueron ajustados con dos sextetos, correspondientes al sitio A y sitio B, característicos de la magnetita. Esto corrobora que para las últimas horas de molienda sólo está presente la fase de magnetita.

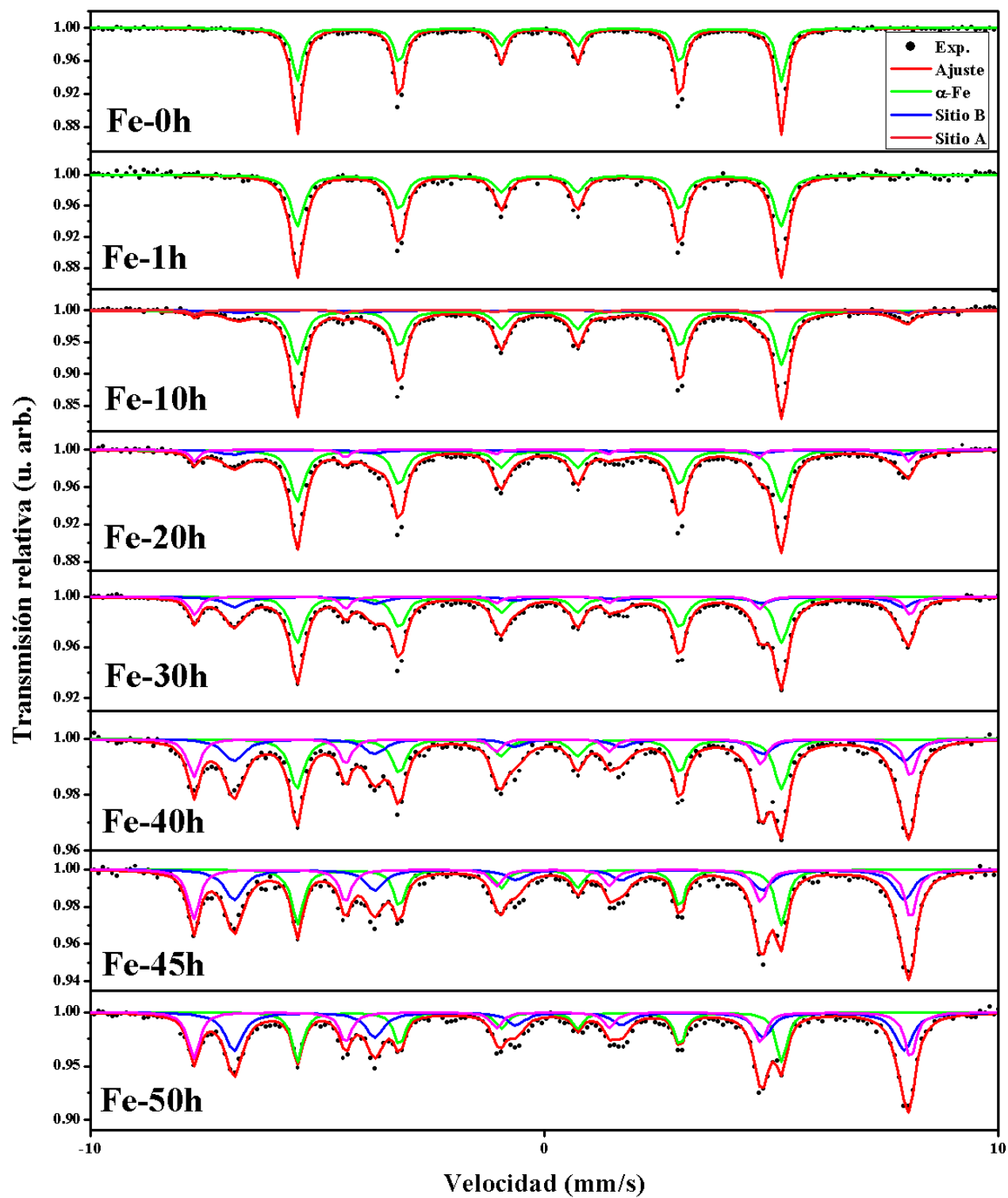


Figura 4.7: Espectros Mössbauer ajustados para las primeras 50 h de molienda.

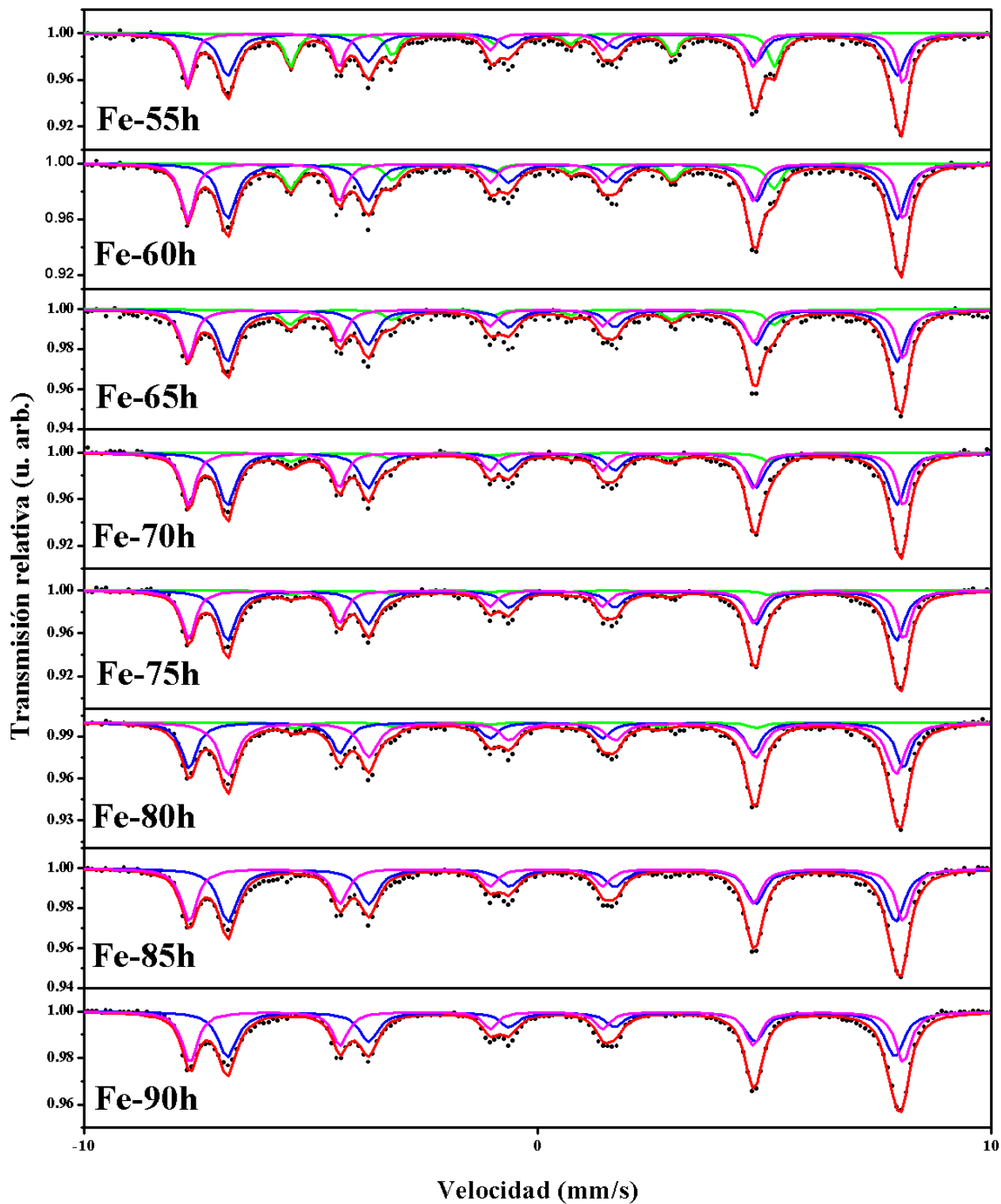


Figura 4.8: Espectros Mössbauer ajustados para las últimas 40 h de molienda.

Tabla 4.3: Tabla de los parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste de los espectros Mössbauer para las diferentes horas de molienda.

Tiempo de molienda (h)	Muestra	Sitios	δ (mm/s)	$\Delta\varepsilon$ (mm/s)	B_{hf} (T)	Área (%)	χ_{MS}
0	Fe-0h	Fe	-0.114	—	33.00	100	—
1	Fe-1h	Fe	-0.1139	—	33.072	100	—
10	Fe-10h	Fe	-0.1088	—	33.115	83.60	0.717
		$Fe^{3+}[A]$	0.1449	0.0172	48.72	2.70	
		$Fe^{2.5+}[B]$	0.5109	0.1526	45.50	13.70	
20	Fe-20h	Fe	-0.1125	—	33.091	70.59	0.667
		$Fe^{3+}[A]$	0.1671	-0.0103	48.85	5.87	
		$Fe^{2.5+}[B]$	0.5220	0.0210	45.69	23.54	
30	Fe-30h	Fe	-0.1105	—	33.097	57.51	0.543
		$Fe^{3+}[A]$	0.1798	-0.0160	48.92	12.59	
		$Fe^{2.5+}[B]$	0.5320	0.0217	45.74	29.90	
40	Fe-40h	Fe	-0.1141	—	33.128	38.98	0.477
		$Fe^{3+}[A]$	0.1812	-0.0199	48.99	21.59	
		$Fe^{2.5+}[B]$	0.5401	0.0107	45.78	39.43	
45	Fe-45h	Fe	-0.1087	—	33.080	28.50	0.456
		$Fe^{3+}[A]$	0.1820	-0.0210	49.00	26.74	
		$Fe^{2.5+}[B]$	0.5419	0.0096	45.79	44.76	
50	Fe-50h	Fe	-0.1071	—	33.089	23.76	0.487
		$Fe^{3+}[A]$	0.1810	-0.0188	48.97	26.10	
		$Fe^{2.5+}[B]$	0.5415	0.0035	45.80	50.14	

Tiempo de molienda (h)	Muestra	Sitios	δ (mm/s)	$\Delta\varepsilon$ (mm/s)	B_{hf} (T)	Área (%)	χ_{MS}
55	Fe-55h	Fe	-0.1137	—	33.095	17.90	0.481
		$Fe^{3+}[A]$	0.1818	-0.0211	48.94	28.74	
		$Fe^{2.5+}[B]$	0.5423	0.0037	45.80	53.36	
60	Fe-60h	Fe	-0.1190	—	33.066	15.03	0.456
		$Fe^{3+}[A]$	0.1825	-0.0200	48.94	31.76	
		$Fe^{2.5+}[B]$	0.5408	0.0046	45.81	53.21	
65	Fe-65h	Fe	-0.1204	—	33.075	11.75	0.458
		$Fe^{3+}[A]$	0.1830	-0.0205	48.92	32.82	
		$Fe^{2.5+}[B]$	0.5390	0.0045	45.80	55.43	
70	Fe-70h	Fe	-0.16	—	32.778	11.49	0.433
		$Fe^{3+}[A]$	0.1855	-0.0173	48.90	35.04	
		$Fe^{2.5+}[B]$	0.5382	0.0025	45.79	53.47	
75	Fe-75h	Fe	-0.1680	—	32.760	6.04	0.441
		$Fe^{3+}[A]$	0.1890	-0.0142	48.90	36.39	
		$Fe^{2.5+}[B]$	0.5366	-0.0071	45.75	57.57	
80	Fe-80h	Fe	-0.2681	—	32.418	5.24	0.426
		$Fe^{3+}[A]$	0.1900	-0.0093	48.84	38.13	
		$Fe^{2.5+}[B]$	0.5363	-0.0062	45.68	56.63	
85	Fe-85h	$Fe^{3+}[A]$	0.1897	-0.0090	48.82	41.74	0.433
		$Fe^{2.5+}[B]$	0.5350	-0.0124	45.65	58.26	
90	Fe-90h	$Fe^{3+}[A]$	0.1946	-0.0028	48.79	42.74	0.401
		$Fe^{2.5+}[B]$	0.5240	-0.0171	45.63	57.26	

El estudio de los sitios estructurales correspondientes al hierro en cada fase, se realizó a partir de los parámetros hiperfinos mostrados en la Tab. 4.3.

Parámetros hiperfinos del Fe:

★ Corrimiento isomérico

En las primeras 50 h del proceso de molienda, el corrimiento isomérico oscila próximo a su valor teórico entre -0.114 mm/s y -0.110 mm/s [38], como se representa en el área sombreada de la Fig. 4.9. Esta ligera variación, corresponde a una pequeña modificación en la densidad electrónica del absorbedor (muestra). A partir de las 50 h de molienda, se aprecia una disminución del corrimiento isomérico; esta disminución depende de la diferencia entre la densidad electrónica del absorbedor y de la fuente. Este cambio es producido debido a la transferencia de energía durante el proceso de molienda, en el cual disminuye la densidad electrónica del Fe (muestra), por la formación de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} , por tanto la contribución de su densidad electrónica no es igual a la inicial.

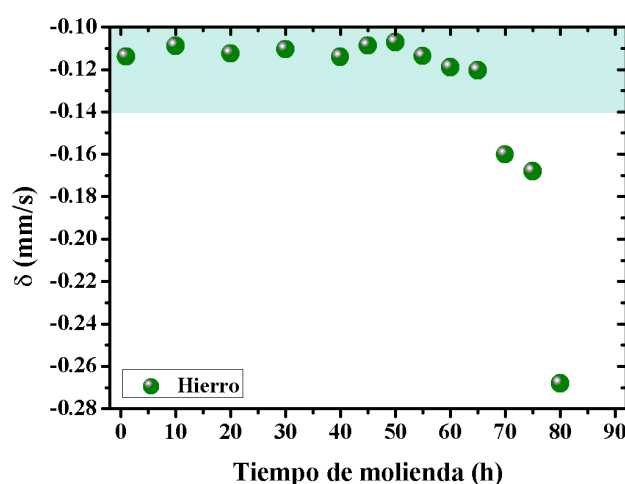


Figura 4.9: Corrimiento isomérico en función al tiempo de molienda para el hierro. El área sombreada representa el rango de valores referenciales obtenidos de trabajos previos.

★ Campo hiperfino

La mayor influencia en el valor del campo magnético hiperfino es el término de contacto de Fermi, como se vio en la Sec. 2.4.3. Este término está relacionado a la densidad electrónica de los electrones desapareados s .

En las primeras 50 h de molienda el valor del campo magnético hiperfino fluctúa cercano a su valor teórico (33 T) [38], el cual es representado por el área sombreada de la Fig. 4.10, esto

a consecuencia de tener aún una considerable cantidad de hierro presente en la muestra. A partir de las 50 h de molienda, el campo magnético hiperfino disminuye; esta disminución corresponde a la oxidación del hierro. En este proceso de oxidación se tiene mayor cantidad de iones Fe^{2+} y Fe^{3+} con respecto al hierro. En consecuencia, el hierro presenta una menor contribución a este parámetro, como se aprecia en la Fig. 4.10.

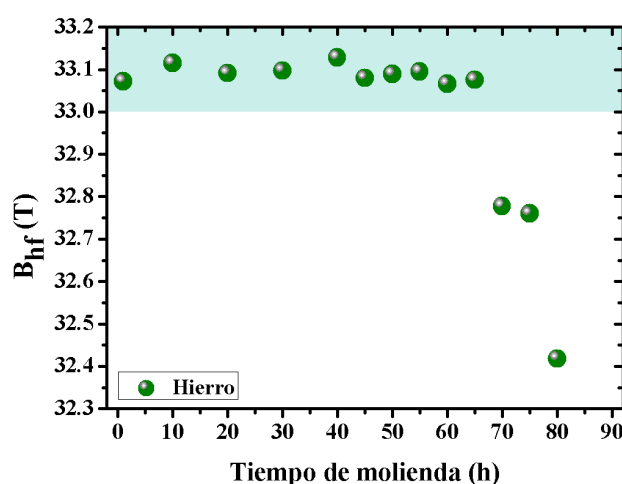


Figura 4.10: Campo magnético hiperfino en función al tiempo de molienda para el hierro. El área sombreada representa el rango de valores referenciales obtenidos de trabajos previos.

Parámetros hiperfinos de la magnetita

★ Corrimiento isomérico

La diferencia entre los valores del corrimiento isomérico (δ) para los sitios A y B, se debe a la diferencia en su densidad electrónica asociada a los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} (Fe^{2+} : $18[Ar]4s^13d^5$, Fe^{3+} : $18[Ar]4s^03d^5$). El Fe^{2+} presenta una mayor densidad electrónica que el Fe^{3+} , debido a que en el segundo ocurre una disminución extra, lo cual no ocurre en el primero [38].

En la Fig. 4.11 (a), se aprecia un aumento progresivo del corrimiento isomérico cuando el tiempo de molienda aumenta. Esto a consecuencia del aumento en la densidad electrónica, de los electrones desapareados, producido por la oxidación del Fe. Este parámetro hiperfino aumenta también por la oxidación de los cationes Fe^{2+} .

En el sitio B, el corrimiento isomérico aumenta gradualmente hasta las primeras 50 h de molienda (Fig. 4.11 (b)), donde empieza a disminuir conforme sigue transcurriendo el tiempo de molienda. Este aumento se puede explicar por la generación de iones Fe^{2+} a partir del Fe, por

lo tanto generaría un incremento de la densidad electrónica y su disminución se atribuye a la oxidación de los iones Fe^{2+} a Fe^{3+} .

El corrimiento isomérico obtenido para ambos sitios fluctúan próximos a su valor teórico y es representado por el área sombreada en la Fig. 4.11, como se describió en la Sec. 2.1.1 y como se aprecian en trabajos previos [5].

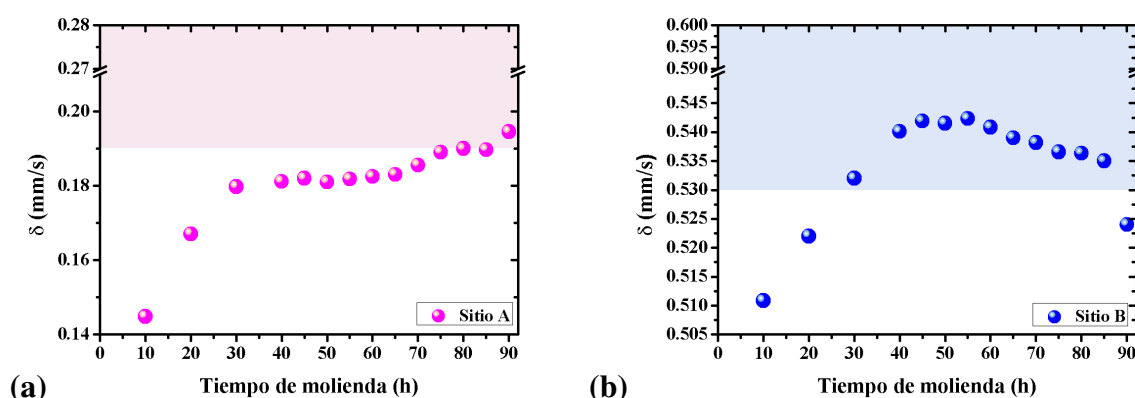


Figura 4.11: Corrimiento isomérico para el: **(a)** sitio tetraédrico (A); **(b)** sitio octaédrico (B). El área sombreada representa el rango de valores referenciales obtenidos del corrimiento isomérico en trabajos previos para la magnetita [5].

★ Desdoblamiento cuadrupolar eléctrico

En cuanto al desdoblamiento cuadrupolar ($\Delta\epsilon$), su valor es proporcional a la simetría relativa de enlace para un átomo de Fe, esto quiere decir que mientras mayor sea el grado de tensión en la red, mayor será el desdoblamiento cuadrupolar, por tanto el desdoblamiento cuadrupolar es proporcional a la tensión en la red. En la magnetita, para los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} distribuidos en los sitios tetraédrico y octaédrico, de geometría regular, presentan un desdoblamiento cuadrupolar igual a cero [6].

El valor del desdoblamiento cuadrupolar es muy cercano a cero (≤ 0.02) para una magnetita teórica tanto para el sitio A como para el sitio B [17]; este valor está asociado a la distribución asimétrica de carga. Para estos dos sitios se obtienen valores muy cercanos a los referenciados en la literatura [24], [17], los cuales son representados por el área sombreada de la Fig. 4.12. Además presenta ligeros cambios en su evolución temporal como se aprecia en la Fig. 4.12. Considerando al desdoblamiento cuadrupolar asociado al cambio del gradiente de campo eléctrico producido por el núcleo del átomo Mössbauer (Fe) en su entorno. Estas pequeñas variaciones

son atribuidas a ligeros cambios en la distribución electrónica, reflejando una mínima asimetría de la distribución de carga nuclear. Este valor será diferente de cero por que el entorno fue cambiando con respecto al tiempo de molienda. Este cambio se atribuye a la generación de defectos y cambios estructurales como hemos apreciado en el parámetro de red (Fig.4.6) y microtensión (Fig. 4.5).

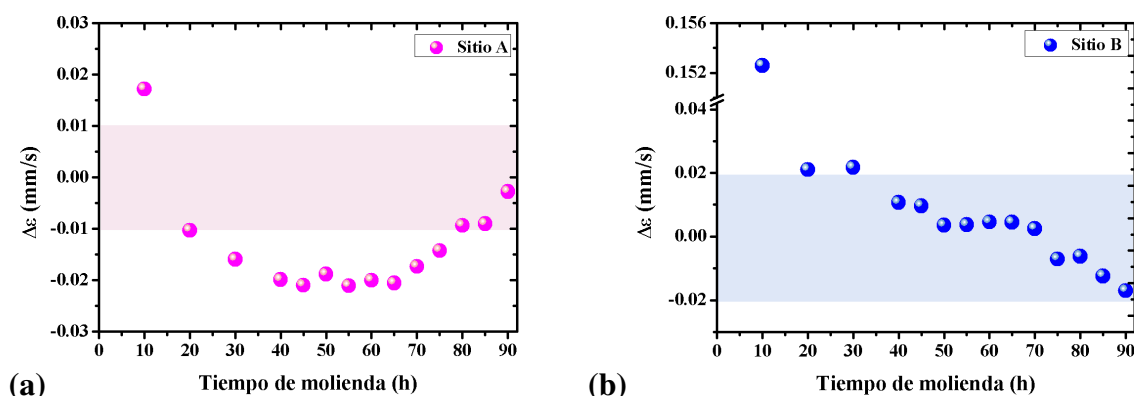


Figura 4.12: Desdoblamiento cuadrupolar para el: **(a)** sitio tetraédrico (A); **(b)** sitio octaédrico (B). El área sombreada representa el rango de valores referenciales obtenidos del desdoblamiento cuadrupolar en trabajos previos para la magnetita [5], [17].

★ Campo hiperfino

El campo hiperfino (B_{hf}) es proporcional a la intensidad del campo magnético interno en ausencia de un campo magnético externo aplicado [6]. Este parámetro indica de manera directa el estado de oxidación de la muestra en estudio (Sec. 2) [24]. En consecuencia, este parámetro se relaciona con su estequiometría. Además el campo magnético hiperfino está relacionado también con el tamaño de cristalito, teniendo un menor valor para nanopartículas que para muestras en bulk, debido al pobre ordenamiento de espines dentro de la red [6].

A las 50 h de molienda, se tiene un valor de estequiometría cercano al valor teórico de la magnetita (0.5) [6], por lo tanto los valores de campo hiperfino para el sitio A y B se aproximan a 49 T y 46 T, respectivamente [24]. A partir de esta hora de molienda el valor del campo hiperfino para estos dos sitios estructurales empieza a disminuir por el proceso de oxidación en la muestra (Fig. 4.15) así como por la disminución en el valor de su tamaño de grano (Fig. 4.5), como se aprecia en la Fig. 4.13. Esta disminución en este parámetro se refleja en la reducción del valor de su estequiometría. El valor de campo magnético hiperfino para ambos sitios estructurales (Sitio A y Sitio B) oscila dentro del rango de valores teóricos obtenidos en trabajos anteriores para la magnetita, los cuales han sido representados en la Fig. 4.13 por el área sombreada.

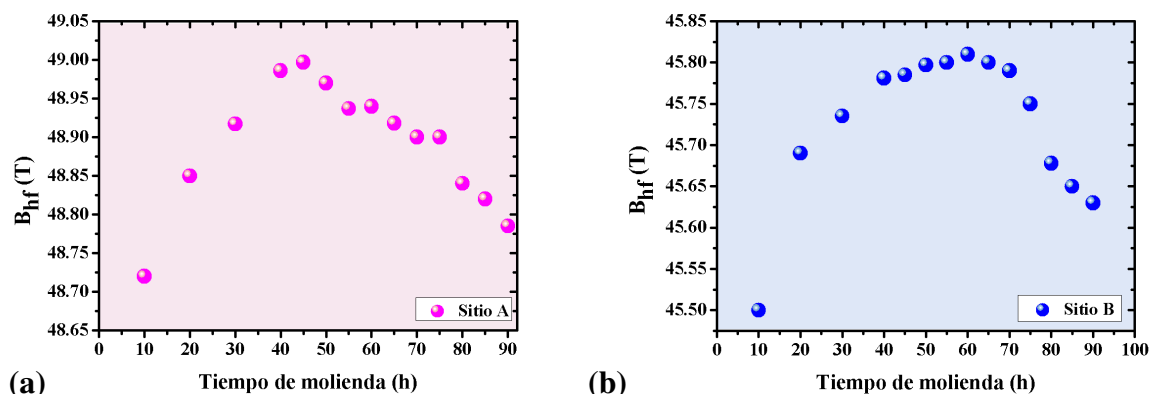


Figura 4.13: Campo hiperfino para el: (a) sitio tetraédrico (A); (b) sitio octaédrico (B). El área sombreada representa el rango de valores referenciales obtenidos del campo magnético hiperfino en trabajos previos para la magnetita.

★ Relación de áreas

Mediante los ajustes de los espectros Mössbauer, se obtiene el valor de área relativa asociado a cada subespectro que compone dicho espectro. Esta área se relaciona con el porcentaje de sitio estructural correspondiente a cada subespectro (singlete, doblete y sexteto). Para nuestro caso, después de realizar el ajuste de los espectros Mössbauer, se obtuvo el valor de área relativa para los sitios característicos de la magnetita, así como para el hierro.

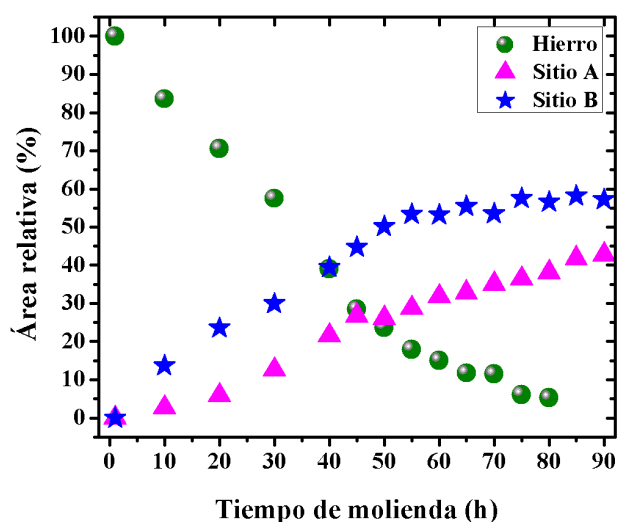


Figura 4.14: Área porcentual del Fe y de los sitios característicos de la magnetita (sitio A y B).

En la Fig. 4.14, se observa la disminución en el porcentaje de área relativa de la fase del

hierro y el aumento de la fase de magnetita. Este aumento de fase corresponde al incremento de los iones Fe^{+2} y Fe^{+3} , en los sitios A y B.

Estas variaciones están acordes a los resultados obtenidos por refinamiento Rietveld, reflejado en el porcentaje de área relativa Fig. 4.3. A las 80 h de molienda, el Fe metálico se a oxidado completamente, generando los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} correspondientes a los sitios A y B en la magnetita. Este comportamiento también es mostrado en trabajos previos, donde se aprecia la disminución en el porcentaje de área relativa del hierro y el aumento en los sitios A y B de la magnetita conforme aumenta el tiempo de molienda [5]. Carvalho et. al. obtuvieron 5 % de hierro remanente a las 96 h de molienda [5].

Además, este valor es usado para el cálculo de la estequiometría en las muestras, discutido previamente en la Capítulo 2.

★ Estequiometría

A partir de los valores de área relativa asociados a cada sitio de la magnetita (Fig. 4.14), fueron calculados los valores de estequiometría, de acuerdo a lo discutido en el Capítulo 2 y según la ec. 2.1. Estos valores de estequiometría son presentados en la Tabla 4.3.

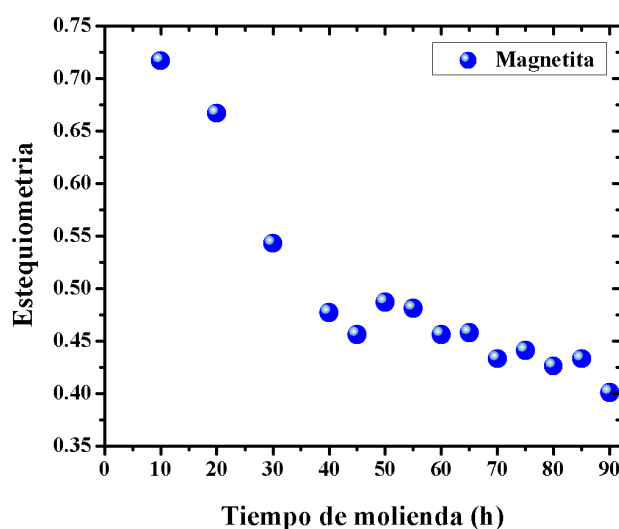


Figura 4.15: Estequiometría (pureza) de la magnetita obtenida durante el proceso de molienda.

La estequiometría (χ_{MS}) disminuye gradualmente como se aprecia en la Fig. 4.15. Esta disminución corresponde a la oxidación continua de los iones Fe^{2+} durante el proceso de síntesis. A las 85 h de molienda, la estequiometría alcanza el valor de 0.43, próximo al valor teórico (0.5).

Este valor corresponde a una magnetita parcialmente oxidada, lo cual fue concluido también en el trabajo de Carvalho et. al. [5]. Ellos observaron que el valor de la estequiometría disminuye cuando el tiempo de molienda aumenta. Alcanzando para las 96 h de molienda un valor de 0.46 cercano al valor teórico (0.5), concluyéndose que se tiene una magnetita parcialmente oxidada [5].

4.3.2. Magnetometría de muestra vibrante (MMV)

En esta sección se presentan los resultados experimentales obtenidos mediante esta técnica, tales como la magnetización de saturación (M_s), magnetización remanente (M_r) y campo coercitivo (H_c), para las muestras sintetizadas durante el proceso de molienda.

En la Fig. 4.16 se observa el cambio de la magnetización específica con respecto a la variación del campo magnético aplicado (-20 kOe a 20 kOe), para las muestras de 0 h, 10 h, 40 h, 60 h y 90 h.

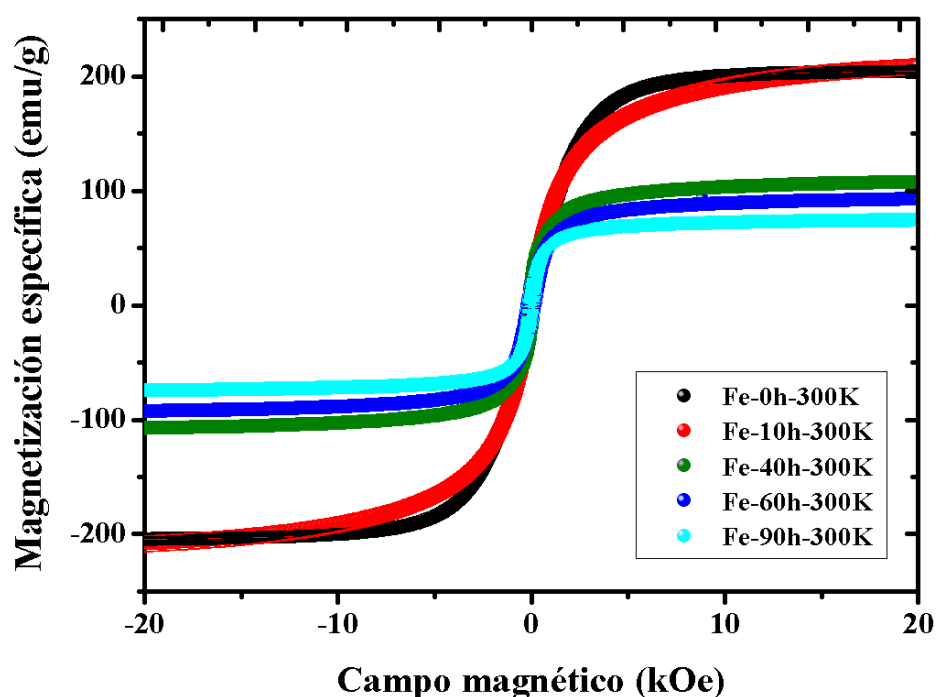


Figura 4.16: Curvas de histéresis para las muestras Fe-0h, Fe-10h, Fe-40h, Fe-60h y Fe-90h.

Las curvas de histéresis (Fig. 4.16) corresponden a un comportamiento típico ferrimagnético.

A partir de estas curvas se tienen los valores de M_s , M_r y H_c (Tab. 4.4).

Tabla 4.4: Valores de la magnetización de saturación (M_s), magnetización remanente (M_r) y campo coercitivo (H_c).

Tiempo de molienda (h)	Muestra	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (kOe)
0	Fe-0h	204.50	1.46	0.02
10	Fe-10h	208.42	11.74	0.10
40	Fe-40h	107.60	20.90	0.16
60	Fe-60h	92.69	16.62	0.18
90	Fe-90h	74.21	14.16	0.13

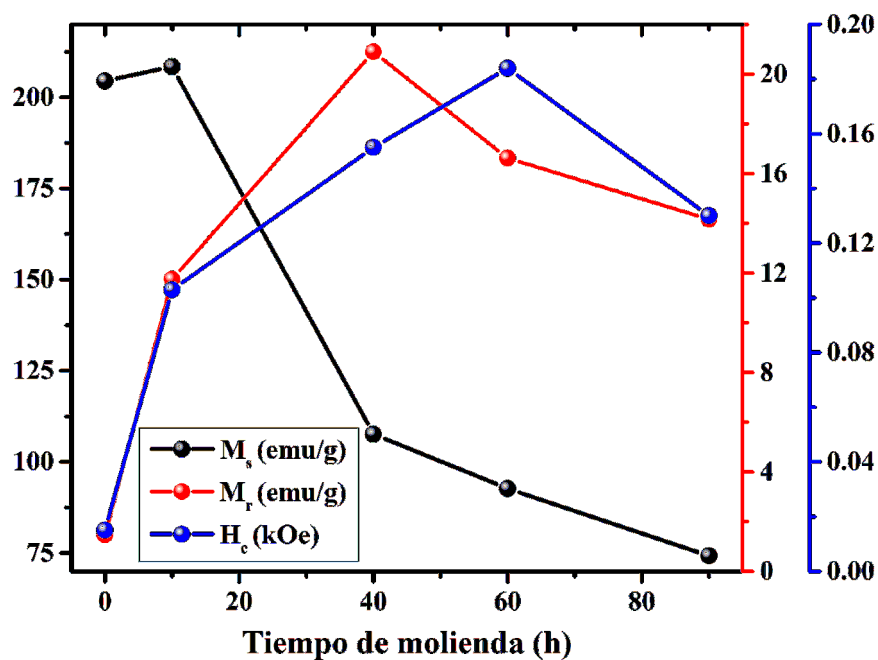


Figura 4.17: Variación de la magnetización de saturación (M_s), magnetización remanente (M_r) y campo coercitivo (H_c) para las muestra: Fe-0h, Fe-10h, Fe-40h, Fe-60 y Fe-90h.

En la Fig. 4.17, la muestra Fe-10 posee una magnetización de saturación de aproximadamente 208 emu/g, cercano al valor reportado para el hierro en *bulk* (220 emu/g). Para este tiempo de molienda, la fase de hierro se encuentra en mayor porcentaje (80 %), como se indicó en la Sec. 4.2.1. La reducción en su valor, podría atribuirse a la formación parcial de la fase de magnetita o por la disminución del tamaño de grano del hierro (Fig. 4.4).

Los valores de magnetización de saturación obtenidos para las muestras Fe-40h y Fe-60h son mayores que el valor de M_s de la magnetita en *bulk* (92 emu/g). Estos valores son atribuidos a la coexistencia de ambas fases (hierro y magnetita) para estos tiempos de molienda.

Para la muestra Fe-90h se obtuvo el valor de 74 emu/g en su magnetización de saturación, este valor es menor que para una magnetita en *bulk*, relacionado a la disminución de tamaño de grano [44].

Las curvas de histéresis magnéticas exhiben un comportamiento típico ferrimagnético. Este comportamiento se corrobora con los valores del campo coercitivo, próximos a cero, pero no alcanzan este valor. Obteniéndose para las 90 h de molienda un valor de 0.13 kOe (Fig. 4.17).

Entre otras propiedades magnéticas de los materiales tenemos a la susceptibilidad magnética (χ). Esta puede ser definida como una medida de la facilidad que presenta un material al ser magnetizado por un campo magnético externo. Para el caso de la magnetita y maghemita, la susceptibilidad magnética de la primera es mayor ($200 - 1000 \mu\text{m}^3\text{kg}^{-1}$) que la segunda ($410 - 500 \mu\text{m}^3\text{kg}^{-1}$). De esta manera se puede decir que la magnetita tiende a magnetizarse con mayor facilidad a comparación de la maghemita. Por lo tanto la maghemita necesitaría un mayor valor de campo magnético aplicado para poder orientarse en alguna dirección [46].

Además se realizó un estudio mas detallado del comportamiento magnético en la muestra de 90 h. Para esta hora de molienda, se realizaron las curvas de histéresis disminuyendo la temperatura de 300 K a 50 K, como se indica en la Fig. 4.18.

En la Fig. 4.18, se observa un aumento gradual en la magnetización de saturación conforme la temperatura disminuye. Este comportamiento se asocia a la disminución del efecto térmico en la magnetización de saturación acorde al descenso de la temperatura. Los valores de magnetización de saturación así como los valores de magnetización remanente y campo coercitivo son presentados en la tabla 4.19.

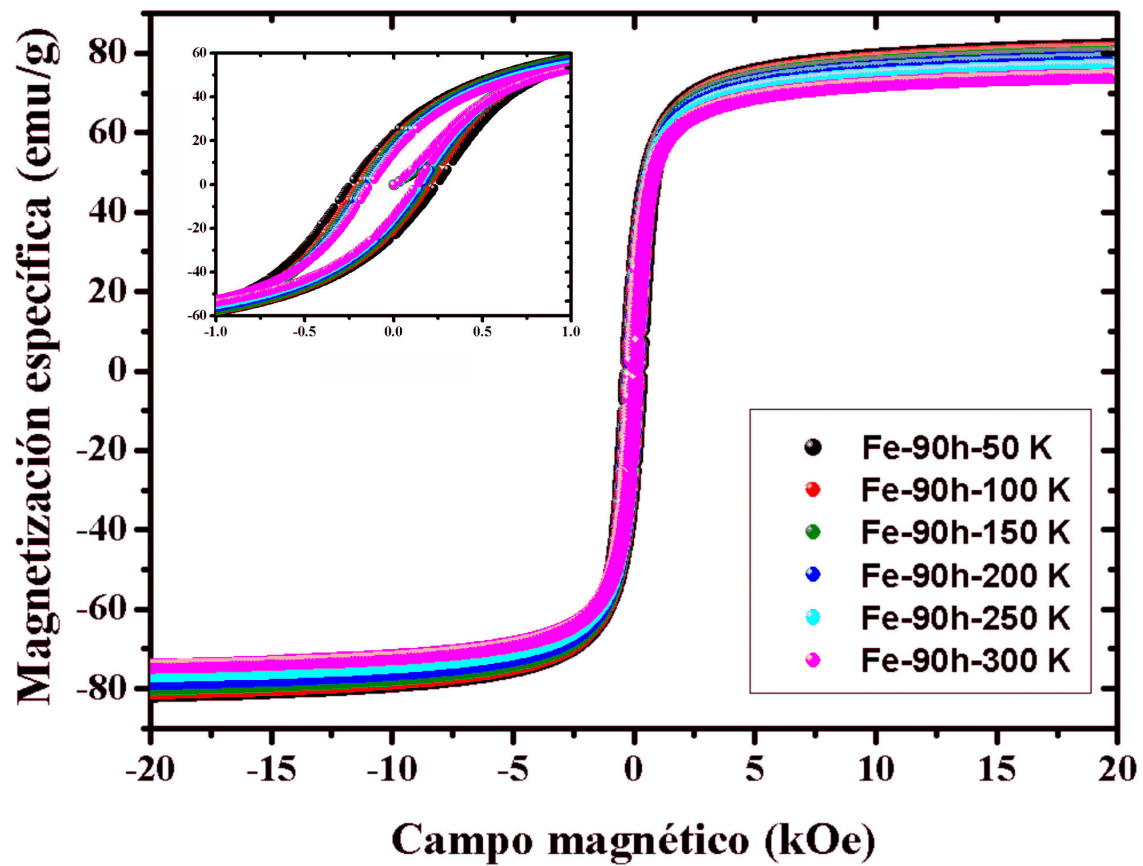


Figura 4.18: Curvas de histéresis para la muestra de 90 h a diferentes temperaturas.

Tabla 4.5: Propiedades magnéticas de la muestra Fe-90h a diferentes temperaturas, estequiometría (χ_{MS}) y tamaño de cristalito ($D_{Fe_3O_4}$)

Muestra	Temperatura (K)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (kOe)	χ_{MS}	$D_{Fe_3O_4}$ (nm)
Fe-90h	50	81.39	23.13	0.24	0.40	23.4
	100	80.97	20.20	0.20		
	150	79.92	18.10	0.17		
	200	78.53	17.16	0.16		
	250	76.60	15.59	0.14		
	300	74.21	14.16	0.13		

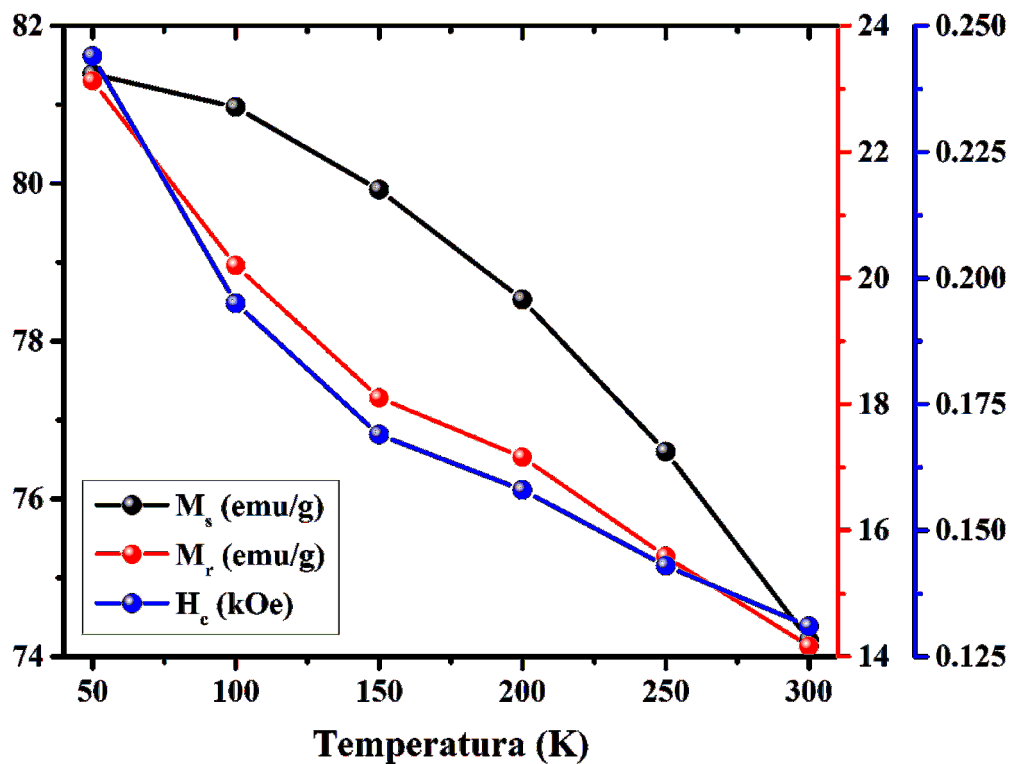


Figura 4.19: Variación de la magnetización de saturación (M_s), magnetización remanente (M_r) y campo coercitivo (H_c) para la muestra Fe-90h a diferentes temperaturas

De la Fig. 4.19, la magnetización de saturación (M_s) aumenta con la disminución de la temperatura. Conforme la temperatura disminuye, los momentos magnéticos se alinean con mayor facilidad con el campo magnético aplicado. Este comportamiento corresponde a una disminución en el efecto térmico, que contribuye con el desorden aleatorio de los momentos magnéticos.

La magnetización remanente (M_r) aumenta conforme la temperatura disminuye. A bajas temperaturas los momentos magnéticos conservan parcialmente la orientación originado por el campo magnético aplicado.

El campo coercitivo (H_c) aumenta gradualmente conforme la temperatura disminuye. A bajas temperaturas los momentos magnéticos presentan una mayor orientación remanente, como consecuencia debe de aplicarse un mayor valor de campo coercitivo para llevarlos a una orientación aleatoria ($M = 0$).

4.3.3. *Zero Field Cooling (ZFC) - Field Cooling (FC)*

Esta técnica nos permite estudiar la magnetización en un sistema, de esta manera se puede obtener información de como los momentos magnéticos del material son influenciados con campo magnético (*field cooling*) y sin campo (*zero field cooling*) magnético externo. En las medidas de ZFC la muestra en estudio es enfriada sin la aplicación de un campo magnético externo, de esta manera su magnetización mostrará un “pico” en su temperatura de transición.

Para la magnetita, el comportamiento magnético a bajas temperaturas está asociado con el reordenamiento estructural. Este reordenamiento trae como consecuencia un cambio en la orientación inherente a los momentos magnéticos a campo cero (*ZFC*). A este reordenamiento se le conoce como transición de Verwey y es característico solo en la magnetita, en otros óxidos de hierro no se presenta dicha transición. Para una magnetita pura, la transición de Verwey se presenta a una temperatura próxima a 122 K [22], [23]. En el caso de una magnetita no estequiométrica el valor de la temperatura de transición disminuye [47].

En la Fig. 4.20, podemos apreciar en las curvas de magnetización a campo cero (*zero field cooling: ZFC*) y a campo fijo (*field cooling: FC*), realizadas para las muestras de Fe-40h, Fe-60h y Fe-90h, un cambio en el comportamiento de la magnetización. Dicho cambio acontece cuando la temperatura se aproxima a 117 K, la cual es referida a la llamada transición de Verwey, característica en la magnetita. Dicho valor es menor a 122 K por tratarse de una magnetita no estequiométrica.

La magnetita exhibe un rápido salto electrónico entre los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en el sitio octaédrico a temperatura ambiente. Como consecuencia de este rápido salto electrónico los átomos de Fe en el sitio octaédrico tienen como promedio un valor de estado de valencia de 2.5+ [6]. Durante el proceso de síntesis la magnetita se ha ido oxidando progresivamente (Fig.4.15). Esto produce que los iones Fe^{2+} se difundan en la superficie del cristal y se oxiden en iones Fe^{3+} , generando vacancias en la red y en los sitios octaédricos. Como el número de iones Fe^{2+} disminuye, el salto electrónico entre los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en el sitio octaédrico es inhibido. En el caso de la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), los sitios octaédricos son completamente ocupados por los iones Fe^{3+} y no puede acontecer las vacancias en la red y el salto electrónico [47].

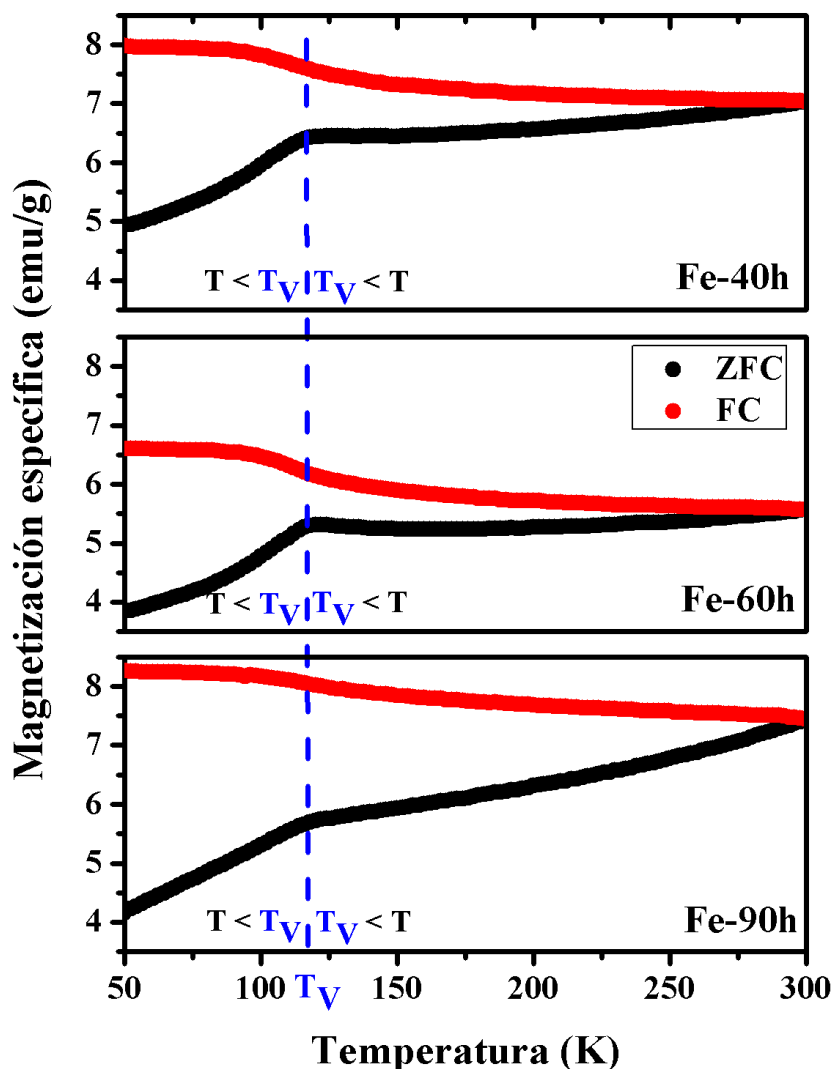


Figura 4.20: Curvas *field cooling* (FC) y *zero field cooling* (ZFC) para las muestras Fe-40, Fe-60h y Fe-90h, donde se aprecia la transición de Verwey, próxima a 122 K.

4.4. Caracterización elemental

4.4.1. Fluorescencia de rayos X por reflexión total (FRX)

Esta técnica permite determinar el grado de contaminación en las muestras obtenidas a diferentes horas de molienda. En la Fig. 4.21 y 4.22 se muestran los espectros obtenidos durante el proceso de mecano-síntesis.

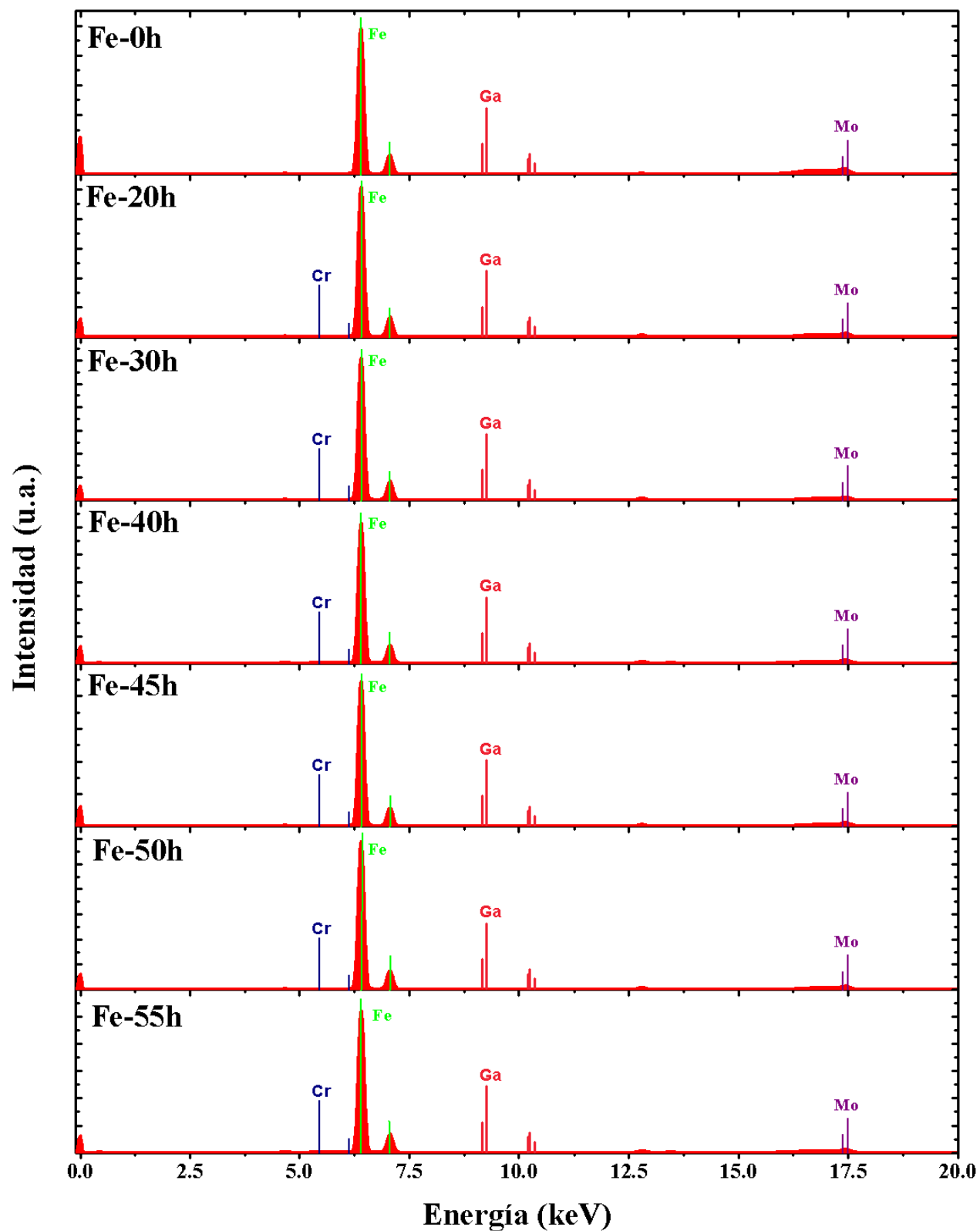


Figura 4.21: Espectros obtenidos por fluorescencia de rayos X en las primeras 55 h de molienda.

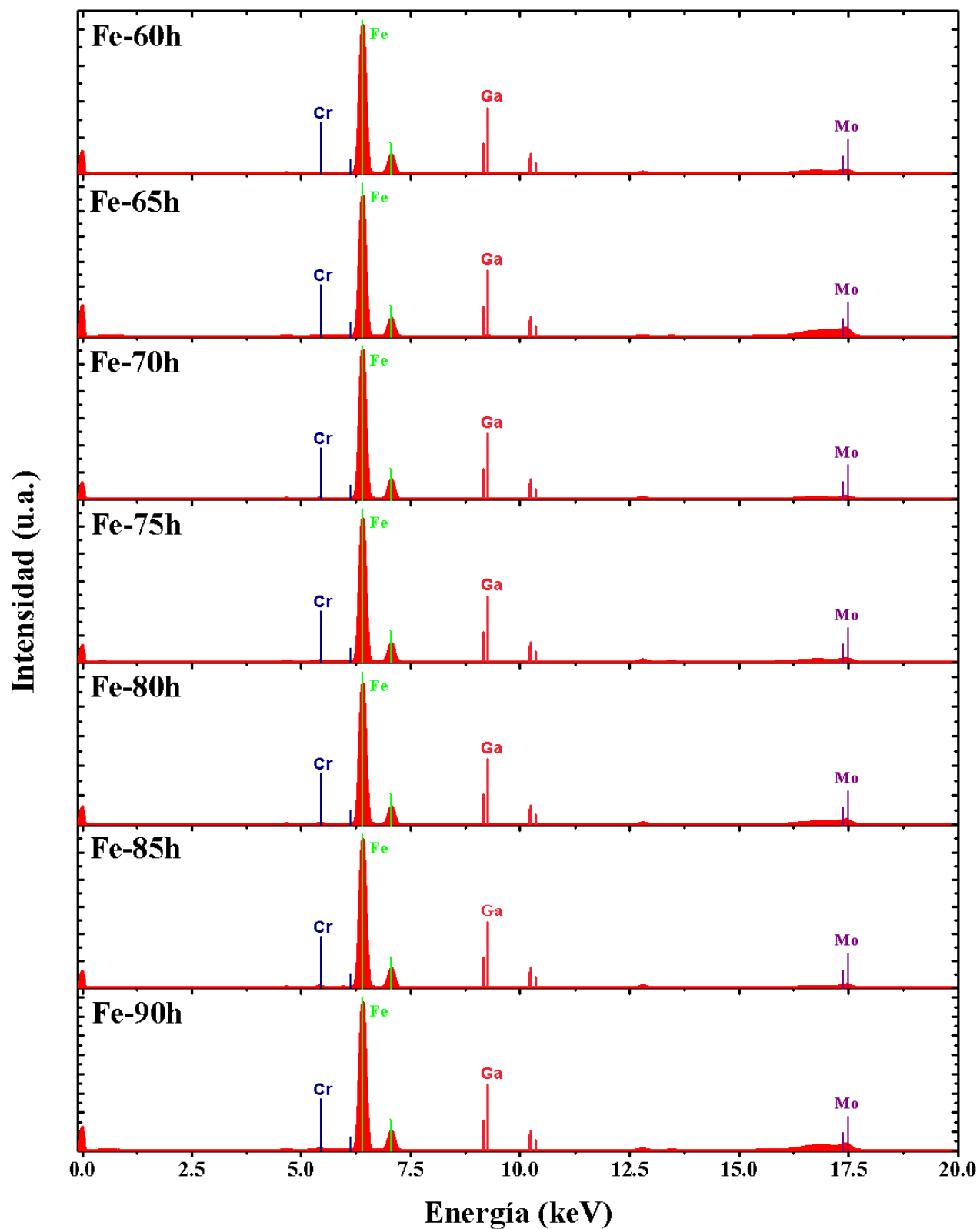


Figura 4.22: Espectros obtenidos por fluorescencia de rayos X en las últimas 35 h de molienda

En todos los espectros obtenidos a partir de las diferentes horas de molienda, se identificaron los siguientes elementos: hierro (utilizado como materia prima), cromo (impureza obtenida en el proceso de síntesis), galio (Ga) utilizado como estándar interno (ver Sección 3.4.1), para la cuantificación de los elementos presentes. Además, se identificó las líneas $K_{\alpha 1,2}$ de molibdeno (Mo), originadas en la excitación del tubo de Mo, luego de la monocromatización.

Las líneas espectrales correspondientes al cromo (Cr), su energía (keV) y concentración ($\text{Conc.} \times 10^4$ (mg/kg)), para las muestras obtenidas a diferentes horas de molienda, son presentadas en la Tab. 4.6.

Tabla 4.6: Líneas espectrales correspondientes al Cr, su energía y porcentaje en peso, para las muestras obtenidas a diferentes horas de molienda.

Tiempo de molienda (h)	Muestra	Elemento	Línea	Energía (keV)	Conc. $\times 10^4$ (mg/kg)
10	Fe-10 h	Cr	$K_{\alpha 1,2}$	5.415	0.02
20	Fe-20 h	Cr	$K_{\alpha 1,2}$	5.415	0.04
30	Fe-30 h	Cr	$K_{\alpha 1,2}$	5.415	0.15
40	Fe-40 h	Cr	$K_{\alpha 1,2}$	5.415	0.13
45	Fe-45 h	Cr	$K_{\alpha 1,2}$	5.415	0.21
50	Fe-50 h	Cr	$K_{\alpha 1,2}$	5.415	0.13
55	Fe-55 h	Cr	$K_{\alpha 1,2}$	5.415	0.14
60	Fe-60 h	Cr	$K_{\alpha 1,2}$	5.415	0.19
65	Fe-65 h	Cr	$K_{\alpha 1,2}$	5.415	0.07
70	Fe-70 h	Cr	$K_{\alpha 1,2}$	5.415	0.32
75	Fe-75 h	Cr	$K_{\alpha 1,2}$	5.415	0.37
80	Fe-80 h	Cr	$K_{\alpha 1,2}$	5.415	0.43
85	Fe-85 h	Cr	$K_{\alpha 1,2}$	5.415	0.72
90	Fe-90 h	Cr	$K_{\alpha 1,2}$	5.415	0.59

El cromo (Cr) se encuentra presente como impureza a partir de la décima hora de molienda; su concentración tiende a aumentar conforme transcurre el tiempo de molienda, como se indica en la Fig. 4.23.

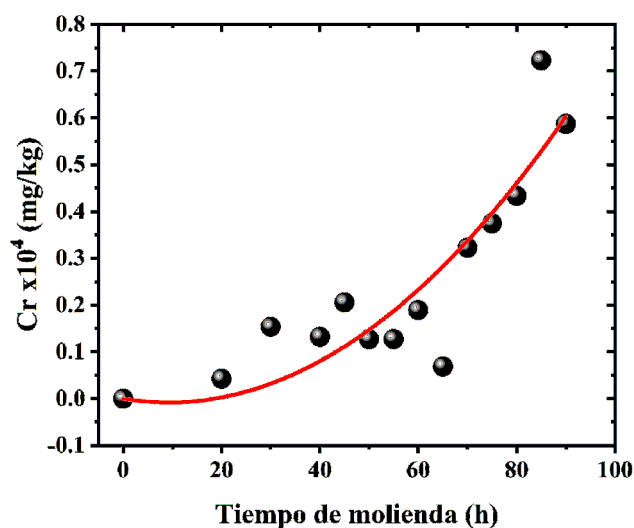


Figura 4.23: Dependencia del porcentaje en peso del Cr (impureza) a diferentes tiempos de molienda; este valor tiende al aumento para un mayor tiempo de molienda.

La presencia del Cr es atribuida a la fabricación del contenedor de acero inoxidable martensítico (ANTINIT KWB); esta aleación tiene una composición porcentual de Fe(81.66 %), C(0.19 %), Cr(15.9 %), Ni(1.6 %), Mn(0.4 %) y Si(0.25 %). Este material tiene alto contenido de cromo, el cual es usado para que el material sea inoxidable. [58]

Capítulo 5

Conclusiones

- Durante el proceso de síntesis, el hidrógeno ($H_{2(g)}$) liberado por la molécula de agua, se comporta como agente reductor durante la formación del óxido. Este agente reductor produce una lenta formación de magnetita.
- De los resultados de difracción de rayos X, se concluye que la fase inicial de hierro (Fe) conforme transcurre el proceso de mecanosíntesis va modificando su estructura, para dar lugar a la formación de magnetita. Esta modificación estructural se aprecia en la reducción de la intensidad en los picos de difracción asociados al hierro y el aumento de los picos correspondientes a la fase de magnetita. A las 80 h de molienda, se tuvo 1.15 % de hierro y 98.85 % de magnetita; mientras que a las 90 h de molienda se tiene un 100 % de magnetita con aproximadamente 24 nm de tamaño de cristalito.
- De la espectroscopia Mössbauer, a partir de las 10 h de molienda se aprecia una disminución en la contribución del subespectro asociado al hierro y un aumento en la contribución de los subespectros correspondientes a los sitios A y B, debido a la formación de la magnetita. A las 80 h de molienda, se tuvo 5.24 % de hierro, 38.13 % y 56.63 %, para los sitios A y B, respectivamente; mientras que a las 90 h de molienda se tiene 42.74 % y 57.26 % para los sitios A y B, respectivamente. A partir de estos valores se determinó su estequiometría ($\chi_{MS} = 0.40$), próximo del valor ideal ($\chi = 0.5$).
- Los resultados de magnetometría de muestra vibrante, indican un comportamiento ferromagnético para las diferentes horas de molienda, para las cuales la magnetización de saturación específica disminuye conforme transcurre el tiempo de molienda. Esta reducción podría atribuirse a la formación parcial de la fase de magnetita y la disminución de su tamaño de grano, obteniéndose un valor de 74.21 emu/g para las 90 h de molienda, próximo

del valor indicado en la literatura.

Acorde a estos tres primeros resultados, podemos apreciar que el proceso de mecano-síntesis favorece la formación de magnetita.

- A partir de los resultados de *zero field cooling* (ZFC) y *field cooling* (FC), se observó la transición de Verwey característica en la magnetita una temperatura próxima a los 117 K, cercanas a la reportada en la literatura (121 K).
- De la caracterización elemental por fluorescencia de rayos X, se apreció una mayor presencia de cromo en las muestras, conforme aumenta el tiempo de molienda. Este elemento indica que durante el proceso de molienda, el contenedor va desgastando ligeramente su superficie interna, en consecuencia existe mayor concentración de cromo en la muestra a mayor tiempo de molienda.

Capítulo 6

Perspectivas

- Optimizar el tiempo de molienda en la síntesis de magnetita, variando la cantidad de hierro y agua destilada a utilizar, considerando primero cantidades estequiométricas de hierro y agua destilada; así como la disminución del reactivo en exceso (agua). Así mismo, se podría mejorar la uniformidad del proceso de molienda usando un contenedor esférico para incrementar la homogeneidad en la síntesis de magnetita.
- Continuar el proceso de nanoestructuración una vez obtenida la fase de magnetita, para obtener un valor de tamaño de grano mínimo hasta el cual se pueda reducir, sin formar otra fase.
- Realizar pruebas de adsorción de metales pesados en agua contaminada y verificar la efectividad de este proceso. Así mismo se podría realizar la comparación de dicha adsorción con diferentes tamaños de grano y con diferentes valores de estequiometría de magnetita.

Bibliografía

- [1] Olena Ivashchenko, Mikolaj Lewandowski, Barbara Peplińska, Marcin Jarek, Grzegorz Nowaczyk, Maciej Wiesner, Karol Zaleski, Tetyana Babutina, Alicja Warowicka, Stefan Jurga, *Synthesis and Characterization of magnetite/silver/antibiotic nanocomposites for targeted antimicrobial therapy*, Journal of Materials Science and Engineering C, **55**, 343-359, 2015.
- [2] Olivia A. Attallah, E. Girgis, Mohamed M.S.A Abdel-Mottaleb, *Synthesis of non-aggregated nicotinic acid coated magnetite nanorods via hydrothermal technique*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **399**, 58-63, 2015.
- [3] Antonio Hernando Grande, *Nanotecnología y nanopartículas magnéticas: la física actual en lucha contra la enfermedad*, Rev.R.Acad.Cienc.Exact.Fís.Nat., **101**, Nº 2, 321-327, 2007.
- [4] Raul Gabbasov, Michael Polikarpov, Valery Cherepanov, Michael Chuev, Iliya Mischenko, Andrey Lomov, Andrew Wang, Vladislav Panchenko, *Mössbauer, magnetization and X-ray diffraction characterization methods for iron oxide nanoparticles*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **380**, 111-116, 2015.
- [5] J.F de Carvalho, S.N de Medeiros, M.A. Morales, A.L. Dantas, A.S. Carrico, *Synthesis of magnetite nanoparticles by high energy ball milling*, A.S.S., **275**, 84-87, 2013.
- [6] Christopher A. Gorski, Michelle M. Scherrer, *Determination of nanoparticle magnetite stoichiometry by Mössbauer spectroscopy, acidic dissolution, and powder X-ray diffraction: A critical review*, American Mineralogist, **95**, 1017-1026, 2010.
- [7] M. Gotić, G. Koščec, S. Musić, *Study of the reduction and reoxidation of substoichiometric magnetite*, Journal of Molecular Structure, **925**, 347-354, 2009.
- [8] Gozde Unzoy, Ufuk Gunduz, et. al. *Magnetite: From Synthesis to Applications*, Current Topics in Medicinal Chemistry, **15**, 1622-1640, 2015.

- [9] Azdiya Suhada, Abdul Rahim, et. al. *Magnetite Nanoparticles in Wastewater Treatment*, *Pertanika Journal of Scholarly Research Reviews*, **2**, 108-122, 2016.
- [10] A. Simchi, R. Ahmadi, S. M. Reihani, and A. Mahdavi, *Kinetics and mechanism of nanoparticle formation and growth in vapor phase condensation process*, *Materials and Design*, **28**, 850-856, 2007.
- [11] M. Shigeta and T. Watanabe, *Two-dimensional analysis of nanoparticle formation in induction thermal plasmas with counterflow cooling*, *Thin Solid Films*, **516**, 4415-4422, 2008.
- [12] S. H. Cho, S. Lee, D. Y. Ku, T. S. Lee, B. Cheong, W. M. Kim, and K. S. Lee, *Growth behavior and optical properties of metal-nanoparticle dispersed dielectric thin films formed by alternating sputtering*, *Thin Solid Films* 447-448, 68-73, 2004.
- [13] M. L. Paramês, J. Mariano, M. S. Rogalski, N. Popovici, and O. Conde, *UV pulsed laser deposition of magnetite thin films*, *Materials Science & Engineering B*, **118**, 246-249, 2005.
- [14] Musa Mutlu Can, Sadan Ozcan, Abdullah Ceylan, Tezer Firat, *Effect of milling time on the synthesis of magnetite nanoparticles by wet milling*, *Materials Science & Engineering B*, **172**, 72-75, 2010.
- [15] Ding Chen, Song Ni, Zhenhua Chen, *Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles by wet milling iron powder in a planetary ball mill*, *China Particuology*, **5**, 357-358, 2007.
- [16] Lee Blaney, *Magnetite (Fe_3O_4): Properties, Synthesis and applications*, *Lehigh Preserve*, **15**, 33-81, 2007.
- [17] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxide*, Wiley-VCH, 2nd Edition, 2003.
- [18] Gareth S. Parkinson, *Iron oxide surfaces*, *Surface Science reports*, **71**, 272-365, 2016.
- [19] B. Kalska-Szoostko, D. Satula *Mössbauer spectroscopy studies of the magnetic properties of ferrite nanoparticles*, *Current Applied Physics*, **15**, 226-231, 2015.
- [20] Patrick Nadoll, Thomas Angerer, *The chemistry of hydrothermal magnetite: A review*, *Ore Geology Reviews*, **61**, 1-32, 2014.
- [21] M. Gotić, G. Koščec, S. Musić, *Study of the reduction and reoxidation of substoichiometric magnetite*, *Journal of Molecular Structure* 924–926, 347–354, 2009.
- [22] W. Tabís, Z. Tarnawski, Z. Kakol, *Magnetic and structural studies of magnetite at the Verwey transition*, *Journal of Alloys and Compounds*, **442**, 203–205, 2007.

- [23] Friedrich Walz, *The Verwey transition — a topical review*, J. Phys.: Condens. Matter, **14**, R285–R340, 2002.
- [24] Yutaka Yoshida, Guido Langouche *Mössbauer Spectroscopy - Tutorial Book*, Springer, 2013.
- [25] C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, Elsevier, **46**, 1-184, 2001.
- [26] Elisa María Ruiz Navas, Cesar Edil da Costa, *Aleación Mecánica: Método de obtención de polvos metálicos y de materiales compuestos*, Universidad Carlos III de Madrid, 2000.
- [27] C. Suryanarayana, E. Ivanov, V.V. Boldyrev *The science and technology of mechanical alloying*, Materials Science and Engineering Elsevier, 151-158, 2001.
- [28] G. González, A. Sagarzazu, *Síntesis y caracterización de aleaciones Fe-Co, Fe-Al obtenidas por aleación mecánica*, Rev. Lat. de Metalurgia y Materiales, **19**, 17-24, 1999.
- [29] V. Peña, *Mecanosíntesis*, Rev de Investigación de Física, UNMSM, 1998.
- [30] Beatriz Campos Vaquero, *Síntesis y caracterización de los sistemas Eu_2O_3 y Gd_2O_3 por molienda mecánica*, Tesis de licenciatura, Universidad Carlos III de Madrid, 2011.
- [31] Carmen Muñoz Sánchez, *Comparativa de equipos de síntesis mecánica: Aleaciones de base Al – Cu y Fe – Ni*, Tesis de licenciatura, Universitat de Girona, 2006.
- [32] B.D. Cullity, S.R. Stock *Elements of X-Ray Diffraction*, Third Edition, Pearson, 2014.
- [33] V. Esteve Cano, *El Método de Rietveld*, Universitat Jaume, Segunda Edición, 2014.
- [34] M. Díaz Peña, A. Roig Muntaner *Química Física I*, Alhambra Universidad, Vol. 1, España, 1989.
- [35] M. Siddique, E. Ahmed, N.M. Butt *Particle size effect on Mössbauer parameters in $\gamma - Fe_2O_3$ nanoparticles*, Physica B, **405**, 3964–3967, 2010.
- [36] Lorenzo Stieveno, F.E. Wagner, *Mössbauer spectroscopy*, ResearchGates, 2012.
- [37] M. Darby Dyar, David G. Agresti, Martha W. Schaafer, *Mössbauer Spectroscopy of Earth and Planetary Materials*, **34**, 83-125, University of British Columbia, 2006.
- [38] P. Gülich, E. Bill, A. X. Trautwein, *Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry*, Fundamentals and applications, Springer, Germany, 2011.

- [39] A. Vertés, L. Korecz, K. Burger, *Mössbauer Spectroscopy*, Elsevier Scientific Publishing Company, 1979.
- [40] Dominic P. E. Dickson, Frank J. Berry, *Mössbauer Spectroscopy*, Cambridge University Press, 1986.
- [41] Simon Foner, *Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer*, Vol.30, N 7, Rev. of Scientific Instruments, 1959.
- [42] A. P. Guimarães, I. S. Oliveira, *Magnetism and magnetic resonance in solids*, Wiley & Sons, 1998.
- [43] Mathia Getzlaff, *Fundamentals of Magnetism*, Springer, 2008.
- [44] André Gonçalo Fernandes Alves, *Nanopartículas de óxidos magnéticos do tipo magnetite para aplicação em hipertermia*, Tesis de maestría, Universidad de Lisboa, 2014.
- [45] B.D. Cullity, C.D. Graham *Introduction to magnetic materials*, Second Edition, W&S, 2009.
- [46] F. Bautista, R. Cejudo *El potencial del magnetismo en la clasificación de suelos: una revisión* , **66**, N 2, 365 - 376, 2014.
- [47] Ö. Özdemir, David J. Dunlop, M. Moskowitz *The effect of oxidation on the Verwey transition in magnetite*, **20**, N 16, 1671 - 1674, 1993.
- [48] Ron Jenkins, *X-Ray Fluorescence Spectrometry*, John Wiley y Sons Inc. Publication, 1999.
- [49] N.L. Misra, K. D. Singh Mudher, *Total Reflection X-Ray Fluorescence: A technique for trace element analysis in materials*, Progress in a crystal growth and characterization of materials 65-74, 2002.
- [50] Frederick J. Antosz, Yanqiao Xiang, Angel R. Diaz, Andrew J. Jensen, *The use of total reflectance X-ray fluorescence (TXRF) for the determination of metals in the pharmaceutical industry*, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, **62**, 17-22, 2012.
- [51] Erick K. Towett, Keith D. Shepherd, Georg Cadisch, *Quantification of total element concentrations in soils using X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF)*, Science of the total environment 463-464, 374-388, 2013.

- [52] Belmonte Eduardo Dos Passos, *Espectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total: Um Estudo Simulado Utilizando o Método de Monte Carlo*, Tesis de Maestría, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Río de Janeiro, Brasil, 2005.
- [53] Ramón Fernández Ruiz, *Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF): Una gran desconocida*, Real Sociedad Española de Química, 2010.
- [54] María Cecilia Valentinuzzi, *Análisis por Fluorescencia de Rayos X: Implementación de guías de haces en reflexión total*, Tesis de Doctorado, Universidad Nacional de Cordoba, Cordoba, Argentina, 2008.
- [55] Bruker, *S2 PICOFOX, Espectrómetro de TXRF para el análisis de elementos*, Manual de Usuario, Berlin, Alemania 2016.
- [56] I. Szalóki, T. Utaka, Y. Tsuji y K. Taniguchi *Quantification of TXRF Analysis*, International Centre for Diffraction Data, 182, 1999.
- [57] M Schmeling, *X-Ray Fluorescence and Emission: Total Reflection X-Ray Fluorescence*, Loyola University Chicago, 2013.
- [58] Böhler, *Ficha técnica de la empresa Böler Perú*, Empresa dedicada a la comercialización de aceros especiales y servicio de tratamiento térmico, Lima-Perú, 2016
- [59] Wonbaek Kim, Chang-Yul Suh, Sung-Wook Cho, *A new method for the identification and quantification of magnetite-maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique*, Talanta, **94**, 348-352, 2012.
- [60] Somaye Seraj, Behruz Mirzayi, Ali Nematollahzadeh, *Superparamagnetic maghemite/polyrhodanine core/shell nanoparticles: Synthesis and characterization*, Advanced Powder Technology, **25**, 1520-1526, 2014.